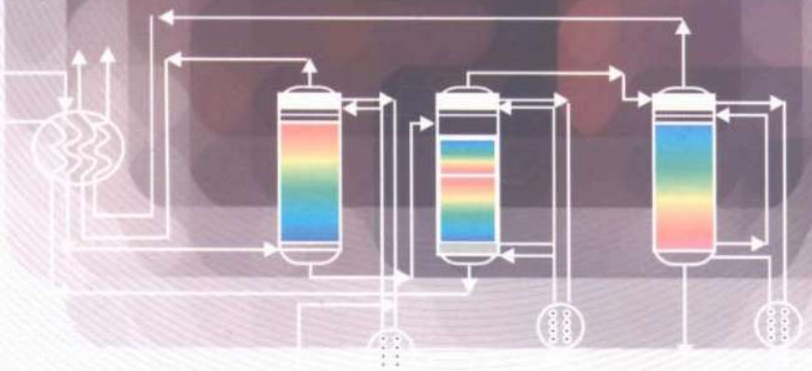
TRẦN HỒNG CÔN (Chủ biên)
NGUYỄN TRỌNG UYỂN

Công nghệ HÓA HỌC VÔ CƠ

EBOOKBKMT.COM
TÀI LIỆU KỸ THUẬT MIỄN PHÍ



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TRẦN HỒNG CÔN (Chủ biên), NGUYỄN TRỌNG UYỂN

CÔNG NGHỆ HÓA HỌC VÔ CƠ

(In lần thứ hai có sửa chữa và bổ sung)

EBOOKBKMT.COM

TÀI LIỆU KỸ THUẬT MIỄN PHÍ

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

MỤC LỤC

Lời nói đầu 7

Chương 1. CÔNG NGHỆ HÓA HỌC VÀ SỰ PHÁT TRIỂN

1.1. Khái niệm về công nghệ hóa học 9
1.2. Xu thế phát triển của công nghiệp hóa học 10
1.3. Nguyên liệu 13
1.3.1. Khái niệm và phân loại 13
1.3.2. Làm giàu nguyên liệu 14
1.3.3. Tận dụng nguyên liệu trong sản xuất 18
1.4. Không khí và nước công nghiệp 19

Chương 2. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT KHÍ CÔNG NGHIỆP

2.1. Phương pháp tinh cất khí hóa lỏng 26
2.1.1. Sản xuất oxy và nitơ 26
2.1.2. Sản xuất khí trơ 28
2.2. Phương pháp tổng hợp 29
2.2.1. Sản xuất khí than 29
2.2.2. Sản xuất amoniac 32
2.3. Phương pháp điện phân 35
2.3.1. Sản xuất clo và hydro bằng điện phân dung dịch NaCl 35
2.3.2. Điện phân nước sản xuất hydro và oxy 37

Chương 3. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT CÁC AXIT

3.1. Sản xuất axit sunfuric 39
3.1.1. Sản xuất axit sunfuric theo phương pháp tiếp xúc 39
3.1.1.1. Nguyên liệu 40
3.1.1.2. Sản xuất khí SO_2 41
3.1.1.3. Tinh chế khí SO_2 44
3.1.1.4. Oxy hóa SO_2 tạo thành SO_3 48
3.1.1.5. Hấp thụ SO_3 tạo axit và oleum 50
3.1.2 Sản xuất axit sunfuric theo phương pháp nitrozo 51
3.1.2.1. Nguyên lý của phương pháp 51

3.1.2.2. Cơ chế oxy hóa SO_2 của NO_2 51
3.1.2.3. Quy trình sản xuất 52
3.2. Sản xuất axit nitric 53
3.2.1. Sản xuất khí nitơ monooxyt và nitơ dioxyt 54
3.2.2. Phương pháp sản xuất axit nitric loãng 58
3.2.3. Phương pháp sản xuất axit nitric đặc 60
3.2.3.1. Phương pháp cô đặc và chưng cất 60
3.2.3.2. Phương pháp điều chế trực tiếp 60
3.3. Sản xuất axit clohydric 60
3.3.1. Sản xuất khí hydroclorua (HCl) 61
3.3.1.1. Phương pháp chưng cất từ clorua kim loại với axit sunfuric 61
3.3.1.2. Phương pháp phân hủy nhiệt các muối clorua 62
3.3.1.3. Phương pháp tổng hợp trực tiếp từ clo và hydro nguyên tố 62
3.3.2. Sơ đồ công nghệ sản xuất axit clohidric 63
3.4. Sản xuất axit photphoric 63
3.4.1. Nguyên liệu 64
3.4.2. Sản xuất axit photphoric bằng phương pháp trao đổi 65
3.4.3. Sản xuất axit photphoric bằng phương pháp nhiệt 68

Chương 4. **CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT CÁC BAZƠ**

4.1. Sản xuất natri hydroxyt 71
4.1.1. Nguyên liệu 71
4.1.2. Phương pháp điện phân có màng ngăn 72
4.1.3. Phương pháp điện phân sử dụng catot thủy ngân 74
4.2. Sản xuất canxi oxyt và canxi hydroxyt 77

Chương 5. **CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT CÁC MUỐI VÔ CƠ**

5.1. Công nghệ khai thác và tinh chế các muối 81
5.1.1. Khai thác và tinh chế muối NaCl 82
5.1.1.1. Khai thác muối NaCl từ nước biển 82
5.1.1.2. Khai thác và tinh chế muối ăn từ các mỏ muối 84
5.1.1.3. Những ứng dụng của muối ăn 85
5.1.2. Khai thác và chế biến muối KCl 85
5.1.3. Khai thác bari sunfat và sản xuất muối bari 88
5.2. Tổng hợp một số muối vô cơ thông dụng 90
5.2.1. Phương pháp trao đổi tương hỗ 90
5.2.1.1. Công nghệ sản xuất soda 90

5.2.1.2. Sản xuất kali nitrat từ KCl và $NaNO_3$ 94
5.2.1.3. Sản xuất amoni sunfat 95
5.2.1.4. Sản xuất KNO_3 từ KCl và HNO_3 96
5.2.2. Các phương pháp tổng hợp khác 97
5.2.2.1. Tổng hợp amoni nitrat từ NH_3 và HNO_3 97
5.2.2.2. Công nghệ sản xuất ure (NH_2CONH_2) 98
5.2.2.3. Công nghệ sản xuất supephotphat đơn 102
5.2.2.4. Công nghệ sản xuất supephotphat kép 105
5.2.2.5. Công nghệ sản xuất phân bón tổng hợp NPK 107
5.3. Công nghệ oxy hóa điện hóa sản xuất một số muối vô cơ 108
5.3.1. Sản xuất kali clorat và peclorat. 109
5.3.1.1. Sản xuất kali clorat 109
5.3.1.2. Sản xuất kali peclorat 113
5.3.2. Sản xuất muối kali pemanganat 114
5.3.2.1. Công nghệ bán điện phân 114
5.3.2.2. Công nghệ điện phân 115
5.3.2.3. Công nghệ hóa học thuần túy 116
5.3.2.4. Công nghệ xử lý dung dịch pemanganat 116

Chương 6. **CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT MỘT SỐ VẬT LIỆU SILICAT**

6.1. Công nghệ sản xuất thủy tinh 118
6.2. Công nghệ sản xuất đồ gốm 121
6.3. Công nghệ sản xuất ximăng 123

Chương 7. **CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT CÁC KIM LOẠI**

7.1. Các công đoạn chính trong sản xuất kim loại 129
7.2. Công nghệ nhiệt - khử sản xuất kim loại 129
7.2.1. Sản xuất sắt thép 129
7.2.1.1. Nguyên liệu 129
7.2.1.2. Quá trình luyện sắt thô (gang) 130
7.2.1.3. Luyện thép 133
7.2.2. Sản xuất đồng 139
7.2.2.1. Nguyên liệu 139
7.2.2.2. Luyện đồng thô 140
7.2.2.3. Tinh luyện đồng 142
7.3. Công nghệ điện phân sản xuất kim loại 142
7.3.1. Công nghệ điện phân muối nóng chảy sản xuất nhôm 143

7.3.1.1. Nguyên liệu 143
7.3.1.2. Sản suất nhôm bằng phương pháp điện phân 144
7.3.2. Công nghệ điện phân muối nóng chảy sản xuất các kim loại kiềm và kiềm thổ 147
7.3.2.1. Nguyên liệu 147
7.3.2.2. Điện phân sản xuất natri kim loại 147
7.3.3. Công nghệ điện phân trong dung dịch nước 150
7.3.3.1. Điện phân tinh chế chì và thu hồi vàng, bạc 151
7.3.3.2. Điện phân tinh chế và thu hồi đồng 152
7.4. Công nghệ thủy luyện 153

Tài liệu tham khảo chính 157

LỜI NÓI ĐẦU

Công nghệ hóa học thuộc lĩnh vực công nghệ đòi hỏi kỹ thuật cao. Mức độ phát triển của lĩnh vực này có thể được coi như một chỉ thị về trình độ khoa học công nghệ nói chung và sự phát triển của nền công nghiệp hóa học nói riêng của một đất nước. Sự phát triển của công nghệ hóa học còn thể hiện ở sự phát triển cân đối và mức độ tận dụng nguyên liệu trong sản xuất.

Nhìn chung trên thế giới, công nghiệp hóa học phát triển với tốc độ cao hơn đáng kể so với các ngành công nghiệp khác. Ngày nay các sản phẩm của công nghiệp hóa học có mặt mọi nơi mọi chỗ trong đời sống của chúng ta. Sẽ không thể tưởng tượng nổi cuộc sống hiện đại sẽ ra sao nếu vắng bóng của các sản phẩm đó. Nhìn vào mối quan hệ đa dạng giữa những hạng ngành của công nghiệp hóa học xen kẽ và hỗ trợ cho các ngành công nghiệp khác, càng thấy rõ tầm quan trọng, quy mô và tính chất đa dạng của công nghệ hóa học. Có thể nói ta không thể biết hết được hay mô tả một cách cụ thể tất cả các quá trình sản xuất các sản phẩm của công nghiệp hóa học thông qua những khóa đào tạo có giới hạn về thời gian. Nhưng ta có thể hiểu được những nguyên lý chung của tất cả các quá trình hình thành một sản phẩm từ nguyên liệu đầu thông qua các quy luật biến đổi về mặt hóa học và hoá - lý xảy ra trong những thiết bị công nghệ phù hợp. Những kỹ sư hay những cử nhân công nghệ hóa học làm kỹ thuật hay trực tiếp điều hành sản xuất, họ cần nắm được những quy luật đại cương của công nghệ hóa học, những quá trình sản xuất đặc trưng nhất trong công nghiệp hóa học và những thiết bị cần thiết và phù hợp cho những quá trình sản xuất ấy. Trên nền tảng đó họ có khả năng áp dụng, liên hệ, tìm hiểu và phát triển tư duy cũng như tay nghề của mình trong công việc. Đấy cũng là mục đích chính của cuốn sách này mà chúng tôi muốn gửi gắm tới các độc giả; hay chí ít đấy cũng là những kiến thức mang tính chất bổ sung hoặc gợi ý cho việc học tập và nghiên cứu của độc giả.

Vấn đề mang tính thời sự hiện nay là sự phát triển của nền công nghiệp hóa học ở mọi quốc gia liên quan mật thiết tới tốc độ suy thoái của môi trường sống. Để bảo vệ môi trường nhưng không làm ảnh hưởng đến quá trình phát triển của công nghiệp hóa học, vấn đề mấu chốt là cần phát triển và ứng dụng các công nghệ hóa học tiên tiến, tận dụng tối đa nguyên liệu và năng lượng đầu vào, tiến dần tới các công nghệ sản xuất không có phế thải. Công nghiệp hóa học hiện đại không thể tồn tại những cơ sở sản xuất riêng rẽ sản xuất những sản phẩm đơn độc, mà phải là những liên hiệp sản xuất kế tiếp và gắn nhau để có thể bán sản phẩm hay phế thải của cơ sở này là nguyên liệu của cơ sở kia. Hình thái sản xuất như thế vừa có lợi về mặt hạ giá thành sản phẩm vừa mang tính chất bảo vệ môi trường tích cực nhất. Xu thế phát triển ấy cũng được trình bày trong nội dung của sách.

Cuốn sách này không trình bày về vấn đề nhiệt động học trong kỹ thuật cũng như những tính toán về thiết bị, mà chỉ nói về xu thế phát triển và các quá trình sản xuất mang tính đặc trưng của công nghệ hóa học. Những vấn đề không đề cập ở đây đã được trình bày trong những ấn phẩm khác.

Các tác giả

EBOOKBKMT.COM

TÀI LIỆU KỸ THUẬT MIỄN PHÍ

Chương 1

CÔNG NGHỆ HÓA HỌC VÀ SỰ PHÁT TRIỂN

1.1. KHÁI NIỆM VỀ CÔNG NGHỆ HÓA HỌC

Trước tiên chúng ta cần hiểu khái niệm "công nghệ" thế nào cho đúng. Có nhiều định nghĩa khác nhau về khái niệm này; nhưng có một định nghĩa được nhiều người thừa nhận phát biểu như sau: *Công nghệ là một khoa học về phương thức và các quá trình sản xuất các sản phẩm công nghiệp từ những nguyên liệu thô.*

Phương thức sản xuất ở đây được hiểu là sự tổ hợp của tất cả các thao tác chứa đựng trong suốt quá trình chuyển đổi từ nguyên liệu thô đến sản phẩm cuối cùng. Một phương thức sản xuất bao giờ cũng bao gồm một khối thống nhất những hoạt động diễn ra trên các thiết bị và máy móc tương ứng. Tập hợp của những khối hoạt động thống nhất ấy tạo nên một hệ thống công nghệ hóa học.

Một hoạt động có thể xảy ra trên một hoặc nhiều thiết bị khác nhau và nó là tổ hợp của nhiều quá trình công nghệ. Các quá trình thủy lực, truyền nhiệt, chuyển khối, khuếch tán và các phản ứng hóa học thuần tuý xảy ra đồng thời trong một thiết bị hay một bình phản ứng được coi là quy luật của công nghệ hóa học.

Công nghệ được chia thành công nghệ cơ học và công nghệ hóa học. Công nghệ cơ học liên quan tới những hoạt động làm thay đổi hình dạng, diện mạo bên ngoài hay các tính chất vật lý của vật liệu. Trong khi đó công nghệ hóa học lại liên quan đến các quá trình làm thay đổi thành phần, tính chất và cấu trúc bên trong của các chất. Tuy nhiên sự phân chia này hoàn toàn không biệt lập với nhau mà luôn luôn có những mối quan hệ mật thiết. Thí dụ như khi thay đổi diện mạo bên ngoài của vật chất thường đi kèm với sự thay đổi về thành phần và tính chất hóa học của nó.

Riêng công nghệ hóa học truyền thống luôn được chia thành công nghệ vô cơ và công nghệ hữu cơ; mặc dầu cách chia này cũng chỉ dựa trên những nguyên tắc và quy luật thông dụng.

Khi nói đến công nghệ vô cơ, theo quan niệm thông thường, là nói đến các quá trình có liên quan đến các chất vô cơ như các công nghệ sản xuất các khí công nghiệp, sản xuất kim loại, sản xuất các axit, các bazơ và các muối vô cơ hay công nghệ silicat. Còn phần công nghệ hữu cơ là các quá trình liên quan đến các hợp chất hữu cơ (các cacbohydrat).

Nếu chỉ dùng hai khái niệm công nghệ vô cơ và công nghệ hữu cơ thì không thể bao trùm hết được nội dung của khái niệm công nghệ hóa học. Bởi vì trong công nghệ hóa học còn bao hàm công nghệ hóa sinh, công nghệ hóa vật liệu, công nghệ hóa môi trường và các công nghệ gian ngành có liên quan mật thiết đến các phản ứng hóa học.

Như vậy công nghệ vô cơ chỉ là một phần quan trọng trong công nghệ hóa học nói chung và nó luôn luôn chiếm một tỷ trọng đáng kể trong nền công nghiệp hóa học của thế giới. Đối với mỗi nước, sự phát triển của lĩnh vực công nghệ vô cơ phụ thuộc vào điều kiện tự nhiên và truyền thống cũng như xu thế phát triển nền kinh tế của nước đó.

1.2. XU THẾ PHÁT TRIỂN CỦA CÔNG NGHIỆP HÓA HỌC

Khởi nguồn của công nghệ hóa học có thể nói là từ thời kỳ sau khi loài người phát hiện ra lửa. Lửa là điểm xuất phát duy nhất và đầu tiên của sự phát triển một nền công nghệ rực rỡ và đa dạng hiện nay. Riêng công nghệ hóa học đã mang đến cho nền kinh tế một khối lượng hàng hóa khổng lồ, nếu thiếu nó thì cuộc sống của một xã hội hiện đại không thể có được.

Sự phát triển của công nghệ hóa học là sự phát triển đi lên đồng thời trong những tác động tương hỗ lẫn nhau giữa phương pháp hóa học và thiết bị hóa học hướng tới mục đích tăng năng suất lao động, cải thiện chất lượng sản phẩm và hạ giá thành sản phẩm. Xu hướng có tính nguyên tắc trong phát triển thiết bị công nghệ hóa học là: (1) tăng kích thước của các thiết bị, (2) tăng cường độ hoạt động của thiết bị, (3) cơ giới hóa các quá trình tiêu tốn nhiều thời gian, (4) tự động hóa và điều khiển từ xa các quá trình, (5) thay thế các quá trình gián đoạn bằng các quá trình liên tục tiên tiến, (6) tận dụng nhiệt phản ứng và (7) xây dựng các quá trình sản xuất không thải (sản xuất sạch).

Tăng kích thước của thiết bị, về nguyên tắc sẽ làm tăng năng suất và cải thiện điều kiện làm việc mà không cần tăng thêm số lượng công nhân làm việc trên thiết bị đó. Năng suất (P) được tính bằng số lượng sản phẩm (G) được sản xuất ra chia cho thời gian sản xuất (t):

$$P = \frac{G}{t}$$

Sự tăng kích thước và năng lực sản xuất của thiết bị sẽ còn làm giảm vốn đầu tư bên ngoài cho xây dựng nhà xưởng; đồng thời còn làm đơn giản hóa quá trình điều hành. Nhìn một

cách tổng quát về hiệu quả kinh tế thì năng lực sản xuất của các thiết bị, máy móc được lắp đặt mới luôn tăng trưởng một cách đều đặn trong vòng 30 năm qua.

Tăng cường độ hoạt động của thiết bị đồng nghĩa với việc tăng sản phẩm đầu ra thông qua việc cải thiện điều kiện hoạt động của thiết bị mà không cần tăng kích thước của chúng. Cường độ hoạt động (I) của thiết bị được hiểu như là giá trị trung bình của năng suất trên một đơn vị thể tích thiết bị hay một đơn vị diện tích mặt cắt của thiết bị:

$$I = \frac{P}{V} = \frac{G}{V.t} \quad \text{hay} \quad I = \frac{G}{S.t}$$

Tăng cường độ hoạt động của thiết bị có thể thực hiện bằng hai cách: (1) là cải tiến thiết kế của các thiết bị và (2) là cải tiến quá trình công nghệ trên các thiết bị có sẵn. Hai cách này tuy phân định ra như vậy song trong thực tế chúng luôn có quan hệ mật thiết và xen cải lẫn nhau nhằm chung vào một mục đích là tăng cường độ hoạt động của thiết bị.

Cơ giới hóa và tự động hóa là hai biện pháp làm tăng một cách mạnh mẽ năng suất lao động. Hai biện pháp này luôn luôn đi kèm với nhau và thường là hai bước kế tiếp nhau trong một sự phát triển liên tục. Cơ giới hóa và tự động hóa sẽ giải phóng sức lao động của con người. Đây là biện pháp quan trọng để giảm thời gian lao động của công nhân mà vẫn bảo đảm tăng năng suất lao động.

Thay các quá trình gián đoạn bằng các quá trình liên tục tiên tiến cũng là một cách cải thiện các quá trình công nghệ hóa học nhằm làm tăng chất lượng sản phẩm và điều kiện làm việc. Các quá trình liên tục còn đóng vai trò thúc đẩy tiến trình cơ giới hóa và tự động hóa trong công nghệ hóa học.

Với thiết bị gián đoạn thì từng phần nguyên liệu lần lượt được chuyển thành sản phẩm hay bán thành phẩm thông qua hàng loạt quá trình xảy ra trong thiết bị. Khi sản phẩm hay bán thành phẩm hoàn thành, chúng được lấy ra. Trong thời gian nạp liệu và lấy sản phẩm ra, thiết bị hoàn toàn không hoạt động. Những thao tác trong cả ba giai đoạn hoàn toàn khác nhau do đó rất khó khăn cho việc cơ giới hóa sản xuất. Mặt khác, khi hoạt động và khi ngừng hoạt động để nạp liệu và lấy sản phẩm ra, các điều kiện về nhiệt độ, áp suất... bị thay đổi hẳn cho nên càng khó khăn cho việc tự động hóa. Chu kỳ một vòng hoạt động của thiết bị gián đoạn luôn luôn dài hơn trên thiết bị liên tục và tiêu hao năng lượng cũng cao hơn. Bên cạnh đó chất lượng sản phẩm của các quá trình gián đoạn luôn luôn không đồng đều. Tất cả những yếu tố trên đều cho thấy sự cần thiết phải chuyển đổi.

Trong quá trình sản xuất liên tục, nguyên liệu được nạp vào và sản phẩm được lấy ra liên tục trong suốt thời gian thiết bị hoạt động và do vậy sản phẩm đầu ra luôn lớn hơn so với thiết bị gián đoạn với cùng dung tích. Trong suốt thời gian thiết bị hoạt động, các điều kiện nhiệt độ, áp suất, nồng độ luôn không đổi ở mọi điểm trong thiết bị. Điều này đã làm cho chất lượng của sản phẩm luôn luôn ổn định. Với điều kiện làm việc như vậy, quá trình sản xuất rất phù hợp cho việc cơ giới hóa và tự động hóa.

Nhưng thực tế không phải mọi nơi mọi chỗ cứ tiến hành cơ giới hóa và tự động hóa là phù hợp, đặc biệt đối với những cơ sở sản xuất nhỏ và sản xuất những sản phẩm đặc biệt đòi hỏi phải sử dụng thiết bị làm việc gián đoạn.

Tận dụng nhiệt phản ứng là một hướng quan trọng trong công nghệ hóa học. Nhiệt sinh ra từ quá trình này được sử dụng cấp nhiệt cho quá trình kia sẽ tạo ra lợi ích kép đó là không tốn thêm nhiên liệu đồng thời lại không phải có hệ thống làm nguội riêng. Hiện nay ở nhiều cơ sở sản xuất lớn việc tận dụng nhiệt phản ứng hầu như được thực hiện khá triệt để vì đây là một trong những giải pháp giảm giá thành sản phẩm hữu hiệu nhất. Thí dụ như trong sản xuất axit sunfuric, nhiệt phản ứng của quá trình đốt nguyên liệu được tận dụng để sấy nóng không khí hay nhiệt oxy hóa SO_2 thành SO_3 được dùng để sấy nóng khí SO_2 đầu vào.

Phát triển các quá trình sản xuất không thải hay nói cách khác là tối ưu hóa mọi điều kiện sản xuất và tận dụng triệt để các sản phẩm phụ là xu thế hiện nay và cho thiên niên kỷ mới này. Phát triển sản xuất không thải không những giảm được tối đa giá thành sản phẩm mà còn có một lợi ích rất lớn khác ngoài phạm vi của cơ sở sản xuất đó là bảo vệ môi trường sinh thái. Đây là lợi ích không thể tính bằng giá thành sản phẩm mà nó mang tính chất xã hội và toàn cầu.

Đứng trên quan điểm về công nghệ, sản xuất không thải có thể thực hiện bằng các giải pháp quay vòng triệt để nguyên liệu, nước và năng lượng trong phạm vi một nhà máy và liên kết nhiều nhà máy để tận dụng tất cả các sản phẩm phụ của nhà máy này làm nguyên liệu cho nhà máy kia. Thí dụ một cơ sở sản xuất đường mía thì bên cạnh sẽ có cơ sở sản xuất giấy và bột giấy để tận dụng xơ và bã thải, cơ sở sản xuất rượu để tận dụng rỉ đường, cơ sở sản xuất các hóa chất như vanilin từ nước thải giấy, đấm từ bã rượu, caramen...và cơ sở sản xuất phân bón vi sinh từ các chất thải hữu cơ còn lại phục vụ cho việc trồng mía.

Ngoài những điều đã trình bày ở trên, một giải pháp quan trọng để phát triển sản xuất không thải là thay thế nguyên liệu đầu vào bằng "nguyên liệu sạch" và sử dụng "năng lượng sạch" như năng lượng nguyên tử, năng lượng tự nhiên như sức nước, sức gió và năng lượng mặt trời.

1.3. NGUYÊN LIỆU

1.3.1. Khái niệm và phân loại

Nguyên liệu là một trong những nhân tố chính quyết định công nghệ sản xuất, giá thành và chất lượng sản phẩm. Một nguyên liệu mới thường đòi hỏi công nghệ mới và cho ra sản phẩm có chất lượng mới.

Nguyên liệu được định nghĩa như là những vật liệu tự nhiên hay các sản phẩm trung gian, các sản phẩm phụ, thậm chí cả các chất thải được sử dụng để sản xuất ra các sản phẩm công nghiệp phục vụ con người. Do nhu cầu phát triển của xã hội, công nghệ hóa học luôn luôn đòi hỏi nguồn nguyên liệu ngày càng cao về số lượng cũng như chất lượng. Bên cạnh đó, một nhu cầu mang tính chất chiến lược đối với sự phát triển công nghệ là những loại nguyên liệu mới. Khi đã được coi là nguyên liệu cho sản xuất thì phải đáp ứng được những yêu cầu liên quan đến các tiêu chuẩn về chất lượng cũng như sự ổn định về nguồn cung cấp.

Nguyên liệu cho công nghệ hóa học có thể phân loại theo nhiều cách dựa vào những đặc điểm của nó. Thí dụ như dựa vào nguồn gốc của chúng, ta chia chúng thành các loại như nguyên liệu khoáng chất, thực vật và động vật; dựa vào thành phần hóa học ta chia thành nguyên liệu vô cơ và hữu cơ; dựa vào trạng thái tập hợp của chúng ta chia thành nguyên liệu rắn, lỏng và khí...

Nguyên liệu khoáng bao gồm các loại quặng kim loại, phi kim loại và khoáng hữu cơ (khoáng đốt). Nguyên liệu quặng thường chứa chủ yếu các oxit và sunfua kim loại (Fe_3O_4, Fe_2O_3, Al_2O_3, CuS, Cu_2S, FeS_2, $CuFeS_2$, ZnS...) và những oxit hay sunfua này tạo thành các khối vật chất (đá) rắn chắc, tương đối bền vững trong môi trường vỏ trái đất. Các quặng kim loại được sử dụng trong công nghệ sản xuất các kim loại thương phẩm chứa trong nó. Trong thực tế rất hiếm khi tồn tại quặng nguyên chất (chỉ bao gồm một loại hợp chất); đó cũng là điều tất yếu phản ánh chân thực tính phức tạp và đa dạng của tự nhiên. Quặng chứa các thành phần của nhiều kim loại được gọi là quặng đa kim. Các loại quặng kim loại được sinh ra trên vỏ trái đất đã tồn tại qua hàng triệu năm; dưới tác động của quá trình phong hóa chúng đã bị biến đổi tại những nơi tiếp xúc với môi trường không khí, và nước. Dựa vào sự nhận biết về mức độ biến đổi của quặng mà ta có thể phân biệt ra quặng bị oxy hóa (chứa các oxit), quặng sunfua và quặng gốc.

Nguyên liệu khoáng phi kim gồm nhiều loại khác nhau trong thành phần hóa học của chúng và được sử dụng ngay trong trạng thái tự nhiên (như cát, sét, amiăng, mica) hoặc được khai thác để cung cấp cho các quá trình hóa học (như các sunfat, photphat, cacbonat, clorua và aluminosilicat).

Nguyên liệu khoáng đối bao gồm than bùn, than non, than đá, đá phiến dầu, cả dầu mỏ và khí tự nhiên. Những nguyên liệu dạng này liên quan đến các hợp chất hữu cơ và đồng thời cũng được sử dụng làm nguồn năng lượng.

Nguyên liệu động thực vật bao gồm gỗ, bông, dầu mỡ, sữa, da và lông, chúng được sử dụng cho công nghiệp thực phẩm hoặc trong sản xuất các sản phẩm dùng trong công nghiệp và gia dụng.

Theo con số thống kê vào cuối thế kỷ 20 thì giá thành sản phẩm rơi vào nguyên liệu chiếm khoảng từ 60 đến 70%. Để giảm gánh nặng này cho sản xuất công nghiệp nói chung, vấn đề nguyên liệu được chú trọng giải quyết theo các hướng: (1) nghiên cứu và sử dụng các nguồn nguyên liệu rẻ hơn, (2) sử dụng nguyên liệu đã được làm giàu, (3) tận dụng hoàn toàn nguyên liệu đầu và các sản phẩm phụ và (4) thay thế nguyên liệu dùng làm thực phẩm bằng nguyên liệu không ăn được và nguyên liệu thực vật bằng nguyên liệu khoáng.

1.3.2. Làm giàu nguyên liệu

Sử dụng nguyên liệu được làm giàu nghĩa là đã tăng thành phần hữu ích của nguyên liệu trong quá trình sản xuất. Điều này có ý nghĩa rất lớn về mặt kỹ thuật cũng như về kinh tế. Nguyên liệu giàu sẽ làm giảm bớt các quá trình hóa học tiếp theo, do đó không những giảm giá thành sản phẩm mà chất lượng của sản phẩm cũng được nâng cao thêm. Nguyên liệu giàu còn làm tăng cường độ phản ứng của các quá trình chính xảy ra trong thiết bị, giảm thải và còn giảm cả công vận chuyển nguyên liệu.

Làm giàu nguyên liệu ngoài những lợi ích như trình bày ở trên, nó còn mở ra khả năng khai thác và sử dụng một cách kinh tế các nguồn nguyên liệu nghèo.

Trong quá trình làm giàu (tuyển) nguyên liệu, các thành phần có giá trị được tách khỏi phần lớn tạp chất bằng cách lợi dụng những tính chất vật lý, hóa lý và hóa học khác biệt của chúng. Những hỗn hợp nhiều thành phần và kể cả các khoáng đa kim đều có thể tách riêng ra từng thành phần. Các phương pháp làm giàu nguyên liệu có tương đối nhiều và khác nhau về cơ sở giành cho nguyên liệu rắn, lỏng và khí.

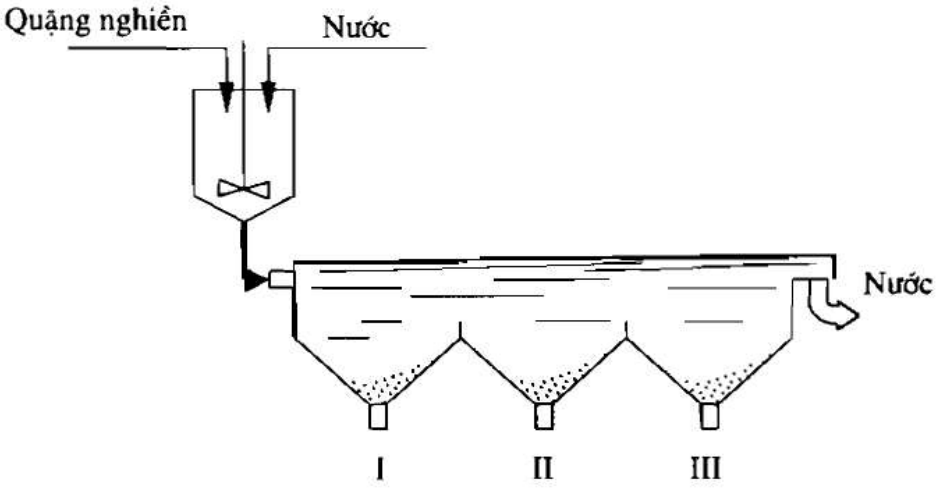
Nguyên liệu khoáng thể rắn thường chứa trong đá dưới dạng các khoáng, chúng có thể được tách bằng các phương pháp vật lý thành các chất ở thể giàu hoặc hỗn hợp các chất. Đá chứa quặng trước tiên được nghiền vỡ nhỏ để các tinh thể khoáng hoặc các hạt khoáng khác nhau tách rời ra sau đó được đem làm giàu. Kết quả của quá trình làm giàu sẽ thu được tinh quặng (phân đoạn giàu những thành phần hữu ích) và đá nghèo (quặng đuôi hay phần bỏ đi). Làm giàu bằng

phương pháp cơ học thường được sử dụng đối với nguyên liệu quặng tự nhiên. Trong thực tế được ứng dụng nhiều là sàng tuyển và tuyển trọng lực.

Sàng là phương pháp đơn giản nhất để tách các khoáng có cỡ hạt khác nhau hoặc các khoáng có tính chất cơ học khác biệt rõ rệt. Các khoáng này sau quá trình nghiền đập phù hợp sẽ tồn tại ở hai tập hợp với cỡ hạt khác nhau và có thể tách khỏi nhau bằng sàng; thí dụ như đối với khoáng photphorit, caolinit hay fenspat.

Tuyển trọng lực (khô và ướt) là phương pháp dựa trên tốc độ rơi (lắng) hoặc lực ly tâm khác nhau của các hạt quặng sau khi nghiền có tỷ trọng và kích thước khác nhau trong dòng chất lỏng hoặc dòng khí. Tuyển ướt thường được sử dụng nhiều nhất trong làm giàu quặng tự nhiên. Sơ đồ tuyển trọng lực đơn giản được mô tả trên hình 1.1.

Nguyên lý làm việc của thiết bị là trước tiên nước và quặng nghiền được cấp liên tục và trộn đều trong bể trộn; hỗn hợp huyền phù sau đó được dẫn vào hệ thống tuyển trọng lực. Tại đây những hạt có kích thước và trọng lượng lớn nhất sẽ bị giữ lại ở buồng lắng đầu tiên, những hạt trung bình nằm lại ở buồng tiếp theo và những hạt nhỏ hơn và nhẹ hơn sẽ ở lại buồng cuối cùng. Phần nhẹ nhất và nhỏ nhất (thường là đá, tạp và quặng nghèo) sẽ đi ra ngoài theo nước.



Hình 1.1. Sơ đồ một thiết bị tuyển trọng lực ướt.

Thiết bị tuyển trọng lực ướt dựa trên hiệu ứng của lực ly tâm tỏ ra kinh tế hơn đó là cyclon ướt hay còn gọi là cyclon thủy lực. Cấu tạo và hoạt động của một cyclon thủy lực được minh họa trên hình 1.2.

Huyền phù quặng đi vào cyclon thủy lực bằng cửa 1 theo phương tiếp tuyến với vỏ hình trụ của cyclon cho nên nó tạo ra một chuyển động xoáy tròn. Những hạt quặng có kích thước và

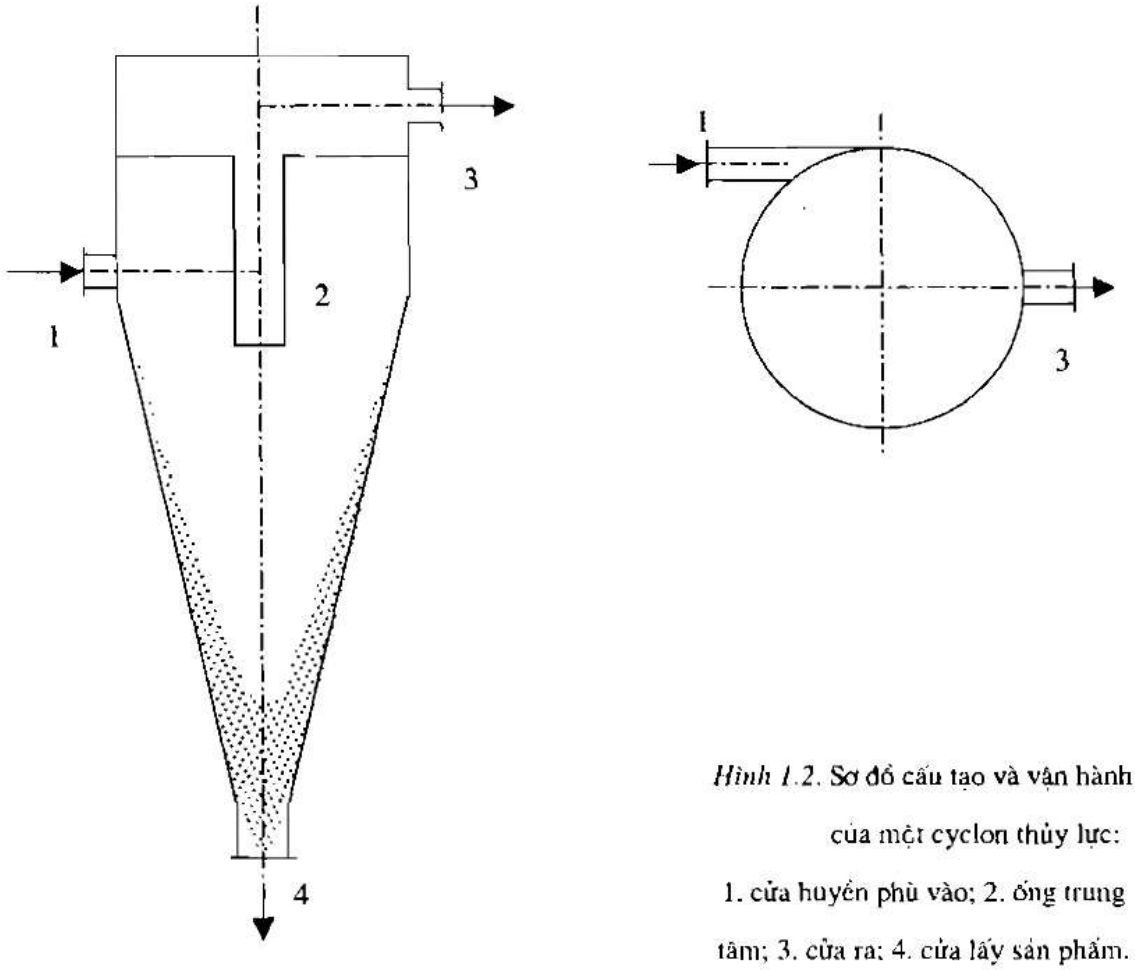
khối lượng lớn hơn (phần tinh quặng) theo lực ly tâm sẽ văng ra xa hơn, đập vào thành cyclon và rơi xuống. Vùng đặt ống trung tâm chủ yếu là nước và các hạt quặng mịn, nghèo và đất đá nhẹ sẽ theo ống trung tâm ra ngoài theo cửa 3. Phần tinh quặng tập trung ở phía đáy cyclon được lấy ra theo cửa 4.

Năng lực làm việc của cyclon ướt được xác định bởi lưu lượng huyền phù quặng đi qua cyclon theo công thức thực nghiệm sau:

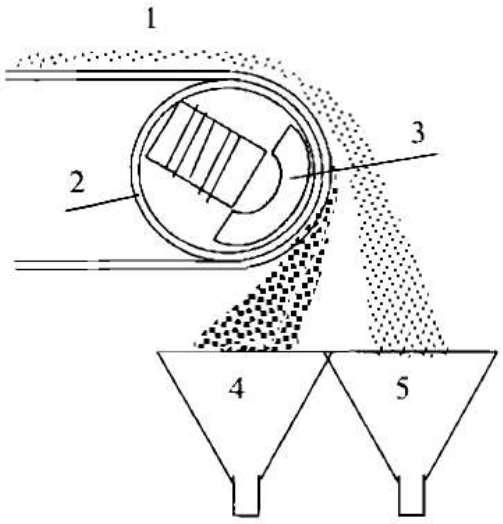
$$Q = 0{,}94.d_1.d_2.\sqrt{P}$$

trong đó Q là lưu lượng huyền phù qua cyclon tính bằng m^3/h, d_1 là đường kính cửa vào tính bằng cm, d_2 là đường kính ống trung tâm tính bằng cm và P là áp suất đo ở ống cửa vào tính bằng kgf/cm^2.

Kỹ thuật tuyển trọng lực thường được sử dụng để làm giàu từ nguyên liệu thô trong sản xuất các muối khoáng, vật liệu silicat, luyện kim và cũng được dùng trong tuyển than đá.



Hình 1.2. Sơ đồ cấu tạo và vận hành của một cyclon thủy lực: 1. cửa huyền phù vào; 2. ống trung tâm; 3. cửa ra; 4. cửa lấy sản phẩm.



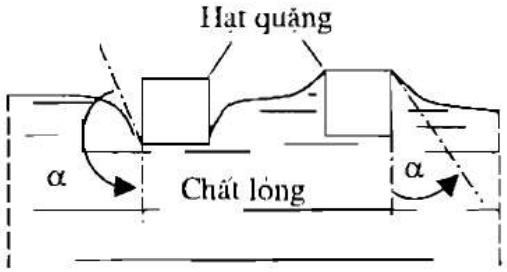
Hình 1.3. Sơ đồ và hoạt động của một thiết bị tuyển từ / tuyển tĩnh điện:

1. băng tải vận chuyển quặng nghiền; 2. trống quay; 3. đầu điện từ; 4. thùng hứng các hạt nhiễm từ / dẫn điện; 5. thùng hứng các hạt không nhiễm từ / không dẫn điện.

Tuyển điện từ và tĩnh điện dựa trên độ thẩm từ và độ dẫn điện khác nhau của các thành phần trong nguyên liệu thô. Kỹ thuật này ứng dụng để tách các thành phần dễ nhiễm từ ra khỏi các thành phần không nhiễm từ và các thành phần dẫn điện ra khỏi các thành phần không dẫn điện. Sơ đồ một máy tuyển từ được mô tả trên hình 1.3.

Thiết bị tuyển tĩnh điện chỉ khác thiết bị tuyển điện từ ở chỗ thay vì đầu điện từ người ta đặt vào đó một điện cực nối với cực âm của bộ chỉnh lưu. Nguyên lý hoạt động của chúng tương tự như nhau.

Tuyển nổi là kỹ thuật làm giàu phổ biến nhất sử dụng để tách các quặng sunfua đa kim, tách apatit ra khỏi nephlin, làm giàu than đá và rất nhiều khoáng chất khác. Nguyên lý của kỹ thuật này là dựa trên khả năng thấm ướt và bám dính vào các bọt khí một cách chọn lọc khác nhau của các hạt quặng nghiền khi đưa vào trong nước cùng với sự sục khí liên tục qua lớp bùn quặng. Khả năng thấm ướt của hạt khoáng đặc trưng chủ yếu bởi góc thấm ướt của chúng. Góc thấm ướt α được tạo bởi đường thẳng tiếp tuyến với mặt cong phân cách rắn - lỏng - khí và phương theo chiều rơi thẳng đứng (hình 1.4.).



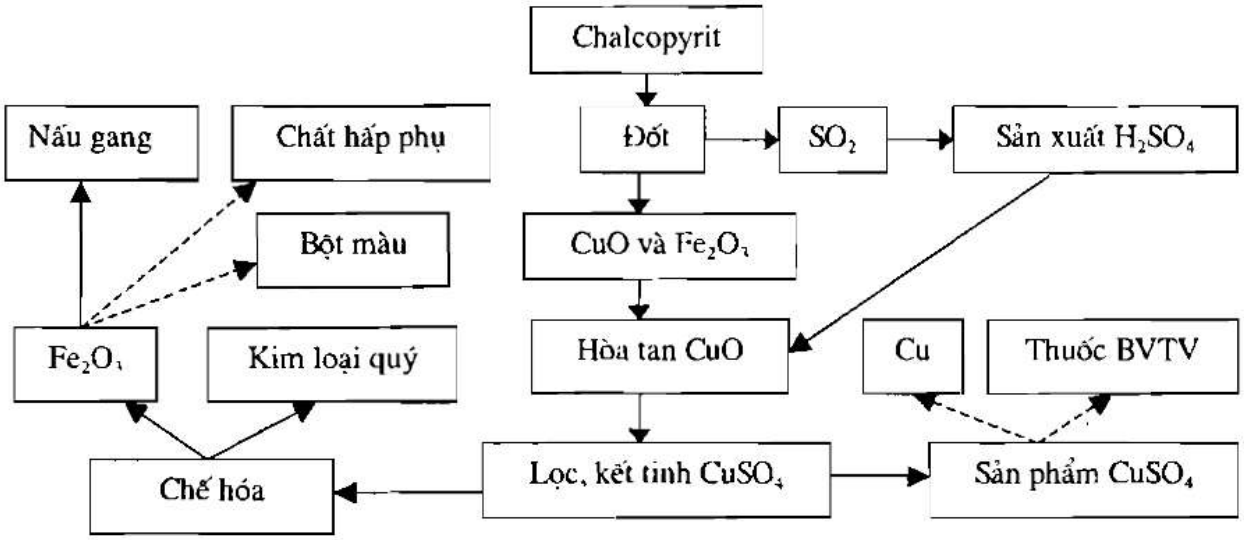
Hình 1.4. Hình tượng hạt quặng thấm ướt và góc thấm ướt của chúng.

Đối với hạt không bị thấm ướt, góc thấm ướt là một góc tù và với hạt thấm ướt là một góc nhọn. Sức căng bề mặt trên những hạt không thấm ướt là động lực đẩy nó nổi lên mặt nước

và được gạt ra ngoài; trong khi đó các hạt thấm ướt bị giữ lại trong lòng chất lỏng. Điều kiện để hạt quặng không thấm ướt nổi được lên trên bề mặt là tỷ trọng của tập hợp hạt quặng-bọt khí phải nhỏ hơn tỷ trọng của hỗn hợp quặng-nước.

Trong thực tế, khả năng thấm ướt của các thành phần khoáng trong quặng khác nhau không nhiều cho nên muốn tuyển nổi đạt hiệu quả cao, người ta thường phải thêm vào nước các chất hỗ trợ chọn lọc đối với từng thành phần; chúng được gọi là thuốc tuyển. Mỗi loại thuốc tuyển hỗ trợ một cách tương đối chọn lọc cho sự thấm ướt của thành phần này hoặc sự bám dính với bọt khí của thành phần kia. Các thuốc tuyển (chất gom) được sử dụng nhiều nhất là các chất hoạt động bề mặt. Các chất này thường là các chất hữu cơ mạch dài có một đầu ưa nước và một đầu kỵ nước. Khi có mặt trong hỗn hợp nước-quặng nghiền, chúng sẽ bám vào bề mặt hạt quặng đó, tạo thành một lớp kỵ nước bao quanh và tạo điều kiện dễ dàng cho nó bám dính vào bọt khí. Để tạo ra những bọt khí có độ bền cao hơn, trong tuyển nổi người ta đưa thêm chất tạo bọt vào với liều lượng phù hợp.

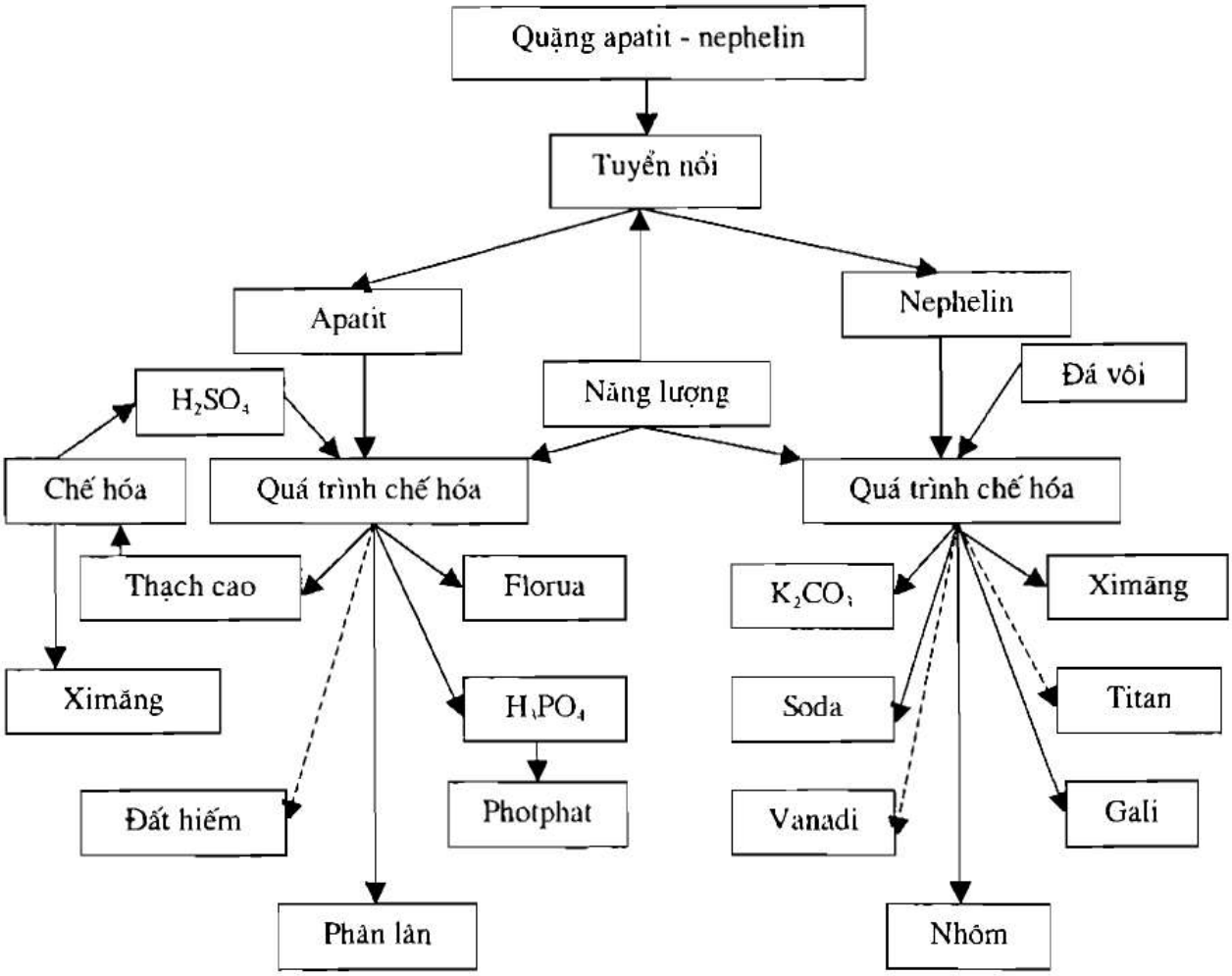
1.3.3. Tận dụng nguyên liệu trong sản xuất



Hình 1.5. Sơ đồ khối tận dụng quặng đồng chalcopyrit.

Tận dụng hoàn toàn nguyên liệu là một trong những xu thế quan trọng nhất hiện nay của nền công nghiệp hóa học. Bản chất của nó là ở chỗ vận dụng các quá trình nối tiếp nhau để biến hoàn toàn nguyên liệu đầu thành nhiều sản phẩm trị giá khác nhau nhằm tận dụng được tất cả các thành phần có trong nguyên liệu.

Tận dụng triệt để quặng sunfua đa kim có thể sản xuất ra được các kim loại màu, lưu huỳnh, axit sunfuric và sắt oxit để nấu ra sắt kim loại. Có thể dẫn ra ở đây một vài thí dụ như tận dụng quặng đồng chalcopyrit, apatit.



Hình 1.6. Sơ đồ tận dụng quặng apatit – nephelin.

1.4. KHÔNG KHÍ VÀ NƯỚC CÔNG NGHIỆP

Khái niệm không khí và nước công nghiệp là không khí và nước lấy từ tự nhiên được xử lý đạt tới những tiêu chuẩn nhất định phục vụ cho các quá trình sản xuất công nghiệp, đặc biệt là công nghiệp hóa chất.

Công nghiệp hóa chất sử dụng không khí và nước với một khối lượng khổng lồ cho nhiều mục đích khác nhau. Điều đó chứng tỏ không khí và nước có những tính chất cực kỳ có giá trị đối với sản xuất công nghiệp; chúng là nguồn cung cấp sẵn có gần như vô tận và sử dụng chúng rất thuận tiện.

Không khí là nguồn nguyên liệu khi sử dụng nitơ (chiếm khoảng 78% khối lượng không khí khô) để sản xuất các hợp chất chứa nitơ như amoniac, axit nitric, ure và các loại phân đạm khác; hay để sản xuất các khí công nghiệp như oxy, nitơ, argon. Nó là chất phản ứng khi sử dụng

oxy (chiếm khoảng 20% khối lượng không khí khô) để thực hiện các phản ứng oxy hóa như oxy hóa NH_3 trong sản xuất axit nitric, đốt quặng sunfua tạo thành SO_2 và oxy hóa SO_2 thành SO_3 trong sản xuất axit sunfuric, oxy hóa MnO_2 trong kiềm tạo ra MnO_4^{2-} trong sản xuất muối permanganat... Không khí sử dụng như nguồn động lực khi dùng dưới dạng khí nén, khí mang hay làm mát.

Nước có những tính chất đa năng. Trên cơ sở đó nó được sử dụng dưới những chức năng khác nhau như làm nguyên liệu sản xuất, làm tác nhân hóa học, làm dung môi hòa tan, làm môi trường làm mát, làm chất cấp nhiệt. Nước và hơi nước còn được sử dụng như là nguồn động lực. Với mỗi chức năng khác nhau đòi hỏi nước có chất lượng tương ứng. Chất lượng nước trước tiên phụ thuộc vào nguồn cung cấp. Các nguồn nước tự nhiên chính có thể kể ra như nước mặt, nước ngầm, nước khí quyển. Ngoài ra còn một nguồn nước quan trọng nữa là nước quay vòng và nước tái sinh; đây là một xu thế sử dụng nước được quan tâm nhất trong tương lai. Nước tự nhiên chứa rất nhiều loại tạp chất có nguồn gốc vô cơ và hữu cơ thường dưới dạng các ion, sản phẩm của sự phân ly và các khí tan trong nước. Ngoài ra trong nước còn luôn có một lượng huyền phù của các chất hữu cơ và cả vô cơ.

Nước khí quyển gồm nước mưa và tuyết thường chỉ chứa một lượng nhỏ tạp chất. Nước khí quyển chứa chủ yếu các khí hòa tan còn muối tan thì hầu như không có.

Nước mặt bao gồm nước sông, nước ao hồ và nước biển khác biệt nổi bật bởi thành phần các tạp chất như các muối, khí, axit, bazơ. Giữa các nguồn nước mặt khác nhau, thành phần các tạp chất cũng khác nhau.

Nước ngầm được khai thác từ các tầng ngậm nước dưới lòng đất. Thành phần tạp chất trong nước ngầm liên quan mật thiết với điều kiện địa chất thủy văn của vùng khai thác. Khác với nước mặt, nước ngầm có lượng oxy hòa tan thấp và hầu như không có tạp chất hữu cơ.

Chất lượng của nước thường được xác định bởi các thông số về độ trong (độ đục), độ màu, mùi, nhiệt độ, pH (nước có phản ứng kiềm hay axit), tổng lượng muối hòa tan, độ cứng và lượng oxy hòa tan. Tổng lượng muối hòa tan (salinity) bao gồm cả tạp chất vô cơ và hữu cơ tan trong nước. Chỉ số chất lượng quan trọng nhất của nước dùng cho sản xuất là độ cứng. Độ cứng của nước gây ra bởi các muối tan của canxi và magie và được tính bằng miligam đương lượng của ion canxi hoặc magie trong một lít nước. Thí dụ một đơn vị độ cứng của nước bằng 20,04 mg canxi hay 12,16 mg magie trong 1 lít nước. Độ cứng được chia làm ba loại: độ cứng tạm thời, độ cứng vĩnh cửu và độ cứng tổng số.

Độ cứng tạm thời hay còn gọi là độ cứng cacbonat gây ra bởi sự có mặt của canxi và magie hydrocacbonat trong nước. Những muối này khi đun sôi chúng sẽ biến thành cacbonat hay cacbonat bazơ kết tủa dưới dạng chất rắn hầu như không tan nên độ cứng tạm thời sẽ bị mất.

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

$$2Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3.Mg(OH)_2 + 3CO_2 + H_2O$$

Độ cứng vĩnh cửu hay còn gọi là độ cứng phi cacbonat là hàm lượng tất cả các muối của canxi và magie còn lại sau khi đã đun sôi nước. Độ cứng toàn phần tất nhiên là tổng của hai loại độ cứng trên.

Nếu ký hiệu độ cứng toàn phần của nước là H ta có thể phân loại nước tự nhiên theo độ cứng như sau: H < 1,5 - nước cứng ít, H = 1,5 đến 3,0 - nước cứng vừa, H = 3,0 đến 6,0 - nước cứng nhiều, H = 6,0 đến 12,0 - nước có độ cứng cao, H > 12,0 - nước rất cứng.

Xử lý nước cho công nghiệp bao hàm một tập hợp các thao tác nhằm đảm bảo làm sạch nước theo đúng yêu cầu của từng công nghệ sản xuất. Các thao tác chủ yếu ở đây là lắng - lọc, làm mềm nước và một vài trường hợp cần loại muối, trung hòa, loại khí và loại trừ các chất ô nhiễm.

Quá trình lắng - lọc là để loại các tạp chất cơ học, các hạt huyền phù có trong nước. Nếu sử dụng các chất tạo bông, đánh lắng thì quá trình lắng còn có thể kéo theo vào kết tủa các hạt chất keo, một số ion và phân tử các hợp chất hữu cơ do bị lôi cuốn một cách cơ học, hấp phụ trên các bông kết tủa hay đồng kết tủa với chất tạo bông. Khi lọc sẽ loại bỏ được hầu hết các hạt kết tủa ra khỏi nước. Hiệu quả của quá trình lọc phụ thuộc vào kích thước lỗ của màng lọc và bản chất của vật liệu cần lọc. Sự phụ thuộc này có thể biểu diễn bằng công thức sau:

$$d = c.\sqrt{l.v},$$

trong đó d là đường kính của những hạt nhỏ nhất được giữ lại trên màng lọc (mm); c là hệ số tỷ lệ (bằng 0,0095 đối với cát thạch anh); l là kích thước hiệu dụng của hạt nguyên liệu trơ (mm) và v là tốc độ lọc (m/h).

Làm mềm và khử muối cho nước là loại bỏ các muối của canxi, magie và các kim loại khác ra khỏi nước. Có nhiều kỹ thuật làm mềm và loại muối được sử dụng trong công nghiệp dựa trên các quá trình hóa học, hóa-lý và vật lý.

Các quá trình hóa học đều dựa trên các phản ứng tạo kết tủa cacbonat và photphat bằng các tác nhân khác nhau.

1. Xử lý bằng sữa vôi để loại độ cứng tạm thời, loại ion sắt và cố định CO_2. Các phương trình phản ứng xảy ra như sau:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2\,Ca(OH)_2 = 2CaCO_3\downarrow + Mg(OH)_2\downarrow + H_2O$$

$$FeSO_4 + Ca(OH)_2 = Fe(OH)_2\downarrow + CaSO_4\downarrow$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4\,Fe(OH)_3\downarrow$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

2.Xử lý bằng natri cacbonat (soda) để loại bỏ độ cứng vĩnh cửu. Các phương trình phản ứng như sau:

$$\left.\begin{matrix} MgSO_4 \\ MgCl_2 \\ CaSO_4 \end{matrix}\right\} + 2Na_2CO_3 \begin{cases} \rightarrow MgCO_3\downarrow + Na_2SO_4 \\ \rightarrow MgCO_3\downarrow + 2NaCl \\ \rightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4 \end{cases}$$

3. Xử lý bằng natri octophotphat có thể loại ion Ca^{2+} và Mg^{2+} triệt để hơn trong nước nguồn.

$$3Ca(HCO_3)_2 + 2Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaHCO_3$$

$$3MgCl_2 + 2Na_3PO_4 = Mg_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaCl$$

Trong số các muối ít tan của canxi và magie thì $CaSO_4$ là có độ tan lớn nhất và muối photphat của chúng có độ tan nhỏ không đáng kể trong môi trường nước có phản ứng trung tính hoặc hơi kiềm. Nồng độ H^+ trong nước càng tăng thì khả năng tan của các muối photphat càng tăng.

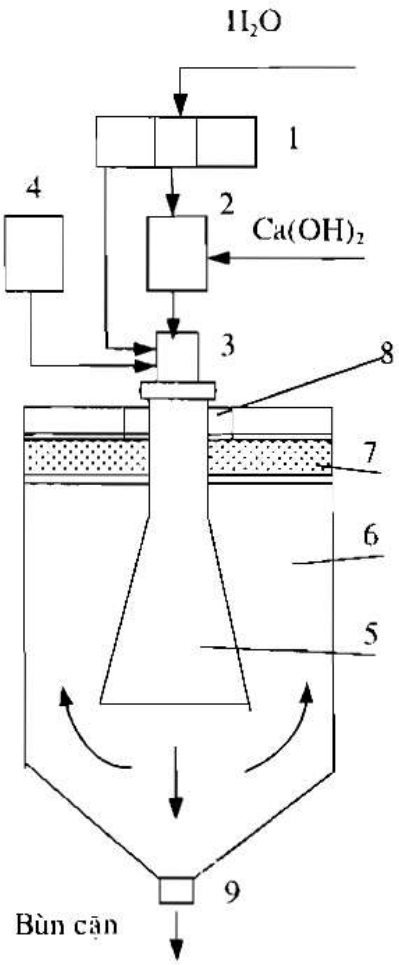
Một thiết bị làm mềm nước công nghiệp thông dụng được mô tả trên hình 1.7.

Quá trình hóa lý làm mềm và khử các ion trong nước có thể kể đến trước tiên là ***trao đổi ion***. Trong kỹ thuật trao đổi ion người ta sử dụng các loại nhựa cationit (Cat) để trao đổi cation và anionit để trao đổi anion. Nhựa trao đổi ion cationit thường được để dưới dạng liên kết với Na^+ hoặc H^+ để sau khi trao đổi với Ca^{2+} và Mg^{2+} sẽ giải phóng ra các ion không làm tăng độ cứng của nước.

$$Na_2\text{-}[Cat] + Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons Ca\text{-}[Cat] + 2Na(HCO_3)$$

$$Na_2\text{-}[Cat] + MgSO_4 \rightleftharpoons Mg\text{-}[Cat] + Na_2SO_4$$

$$H_2\text{-[Cat]} + MgCl_2 \rightleftharpoons Mg\text{-[Cat]} + 2HCl$$



Hình 1.7. Sơ đồ thiết bị làm mềm nước sử dụng sữa vôi-soda hoặc sữa vôi-photphat:

1. cửa phân phối nước;
2. bể trộn nước với sữa vôi;
3. bể trộn nước với natri photphat hoặc natri cacbonat;
4. thùng chứa photphat hoặc cacbonat natri;
5. ống phản ứng hình côn;
6. bể lắng cạn;
7. lớp phin lọc;
8. cửa lấy nước đã xử lý ra;
9. cửa xả bùn cặn.

Nhựa trao đổi ion khi sử dụng thường được nhồi vào các ống hình trụ để tạo thành những cột trao đổi ion và khi tiến hành trao đổi nước sẽ chảy dọc theo chiều dài cột. Khi nhựa trao đổi đã no (không còn giữ được các ion canxi và magie nữa) sẽ được tái sinh lại bằng cách sử dụng dung dịch NaCl hoặc HCl để rửa giải các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} ra khỏi nhựa và trở về dạng cationit Na^+ hoặc H^+ tương ứng. Trong điều kiện lý tưởng ta có thể tính được lượng nước tối đa được khử muối của một cột trao đổi ion theo biểu thức:

$$V = \frac{D.m}{(H_1 - H_c).\rho}$$

trong đó V là thể tích nước được xử lý tính bằng mét khối; D là năng lực trao đổi của nhựa tính bằng đương lượng gam trên 01 kg, m là khối lượng nhựa được nhồi vào cột tính bằng kg. H_1 và H_c là độ cứng của nước chưa xử lý và độ cứng yêu cầu sau xử lý ; ρ là tỷ trọng của nước tính bằng kg/lít. Trong thực tế do ảnh hưởng của các yếu tố khác nhau như tốc độ dòng chảy không

đồng đều trong cột, sự chảy trượt... nên thể tích nước xử lý không bao giờ đạt tới giá trị thể tích tối đa. Thể tích thực (V_T) được tính theo biểu thức:

$$V_T = V.k$$

trong đó k là hệ số thực nghiệm và luôn luôn nhỏ hơn một.

Keo tụ điện hóa là một trong những phương pháp điện hóa xử lý nước công nghiệp hiện đại càng ngày càng được quan tâm. Thực chất đây là hai quá trình;(1) điện phân với điện cực tan là nhôm và (2) thủy phân tạo bông nhôm hydroxyt. Khi đặt hai điện cực được nối với dòng điện một chiều vào khối nước tự nhiên, các ion Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}... sẽ chuyển dịch về phía các điện cực tương ứng (catot và anot). Độ dẫn điện tương đương λ_∞ được tính bằng biểu thức:

$$\lambda_\infty = F.(v_C + v_A)$$

trong đó F là hằng số Faraday (F=96.000 C); v_C và v_A là vận tốc tuyệt đối của cation và anion.

Tại điện cực nhôm sẽ xảy ra các phản ứng sau:

$$Al - 3e^- = Al^{3+}$$

$$Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3\downarrow$$

Kết tủa bông nhôm hydroxyt có khả năng thu giữ các ion khác trong nước rất cao cho nên sau khi loại bỏ kết tủa, nước được làm sạch hầu như hoàn toàn khỏi các ion từng có mặt trước khi xử lý.

Trong suốt quá trình xử lý, bọt khí hydro giải phóng ra trên catot sẽ mang các hạt kết tủa lên trên bề mặt.

Những ưu thế của cộng kết điện hóa ngoài khả năng xử lý tốt các ion của muối khoáng trong nước còn phải kể đến khả năng cơ giới hóa và tự động hóa quá trình và kích thước nhỏ của thiết bị xử lý liên tục.

Chưng cất là phương pháp làm sạch nước cao nhất. Nước cất một lần hoặc nhiều lần trong những thiết bị bảo đảm có thể thu được nước tinh khiết rất cao. Nước cất chỉ được dùng trong một số quá trình công nghệ đặc biệt phục vụ cho sản xuất các chất tinh khiết và siêu tinh khiết.

Chương 2

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT KHÍ CÔNG NGHIỆP

Các khí công nghiệp được sản xuất với khối lượng lớn hàng năm. Công nghệ sản xuất khí công nghiệp chủ yếu đi từ các nguồn nguyên liệu tự nhiên và sử dụng các phương pháp sản xuất tiêu biểu như trên bảng 2.1.

Bảng 2.1. **Các phương pháp sản xuất một số khí công nghiệp**

STT	Tên khí	Nguyên liệu	Phương pháp sản xuất
1	Oxy	-Không khí -Nước	-Tinh cất không khí hóa lỏng -Điện phân
2	Nitơ	-Không khí -Khí tự nhiên	-Tinh cất không khí hóa lỏng -Các phương pháp tách
3	Khí trơ	-Không khí -Khí tuần hoàn trong sản xuất amoniac -Khí tự nhiên	-Tinh cất không khí hóa lỏng -Các phương pháp tách phù hợp -Tinh cất khí hóa lỏng
4	Hydro	-Than, dầu mỡ, khí tự nhiên -Nước -Muối kim loại kiềm (dung dịch)	- Khí hóa và tinh chế -Trao đổi với CO,tách CO_2 và H_2 -Điện phân -Điện phân
5	Clo	-Muối kim loại kiềm, -Axit clohydric	-Điện phân dung dịch hoặc muối nóng chảy -Oxy hóa cloruahydro
6	Amoniac	-N_2 và H_2	-Tổng hợp có xúc tác
7	Cacbon monoxyt	-Nhiên liệu	-Hóa khí thu hoặc phát nhiệt -Đốt thiếu dưỡng khí
8	Cacbon dioxit	-Nhiên liệu -Khí tuần hoàn -Muối cacbonat -Sản phẩm lên men	-Đốt thoáng khí -Tách tinh cất -Phân hủy nhiệt -Tách, tinh chế
9	Acetylen	-CaO, C và nước	-Tổng hợp CaC_2 và hợp nước
10	Lưu huỳnh oxit	-Lưu huỳnh và các khoáng sunfua -Các muối sunfat -Sunfua hydro	-Đốt với không khí -Nung phân huỷ - Đốt
11	Nitơ oxit	-Không khí -Khí tự nhiên -Khí tổng hợp (NH_3)	-Đốt oxy hóa có xúc tác
12	HCl	-Khí sản phẩm điện phân (H_2 và Cl_2)	-Đốt H_2 trong dòng Cl_2

2.1. PHƯƠNG PHÁP TINH CẤT KHÍ HÓA LỎNG

Đây là phương pháp dựa trên nguyên lý chung là hóa lỏng khí và cho bay hơi phân đoạn - tinh cất. Như đã nói ở trên, không khí là nguồn nguyên liệu chủ yếu trong công nghệ này.

Thành phần trung bình của các khí trong không khí và một số thông số cơ bản của chúng thể hiện trên bảng 2.2.

Bảng 2.2. **Thành phần trung bình và một số thông số kỹ thuật của các khí chủ yếu trong không khí**

Các khí	Khối lượng nguyên tử (phân tử)	Thành phần % thể tích	Nhiệt độ nóng chảy, °C	Nhiệt độ tới hạn, °C	Nhiệt độ sôi, °C
Nitơ	14,0067	78,09	- 210,0	- 147,1	- 195,8
Oxy	15,999	20,95	- 218,7	-119,8	- 183,0
Argon	39,94	0,932	- 189,4	- 122,4	- 185,9
Cacbonic	44,010	0,033	-	31,0	- 78,5
Neon	20,17	0,018	- 248,6	- 228,7	- 246,1
Heli	4,0026	0,00052	- 272,1	- 267,9	- 268,9
Krypton	83,80	0,00010	- 156,6	- 63,8	- 152,9
Hydro	1,0079	0,00005	- 262,8	- 239,9	- 252,8
Xenon	131,30	0,000008	- 111,5	- 16,6	- 107,1

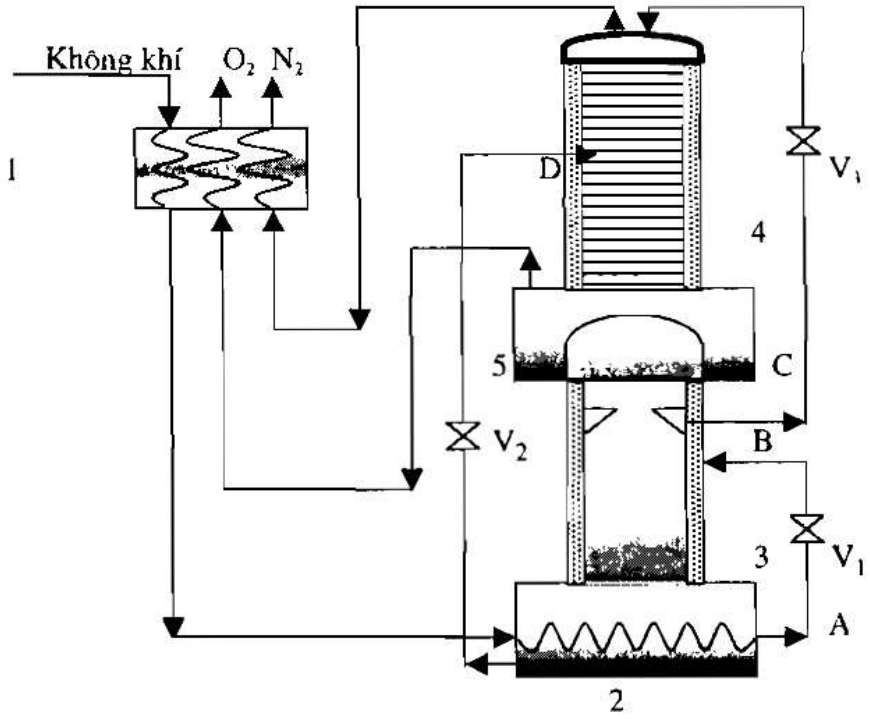
Ngoài các thành phần trên bảng 2.2. trong không khí còn các thành phần không ổn định khác như hơi nước, các khí thải , bụi v.v.

2.1.1. Sản xuất oxy và nitơ

Một trong những công nghệ đặc trưng cho phương pháp tinh cất khí hóa lỏng là công nghệ sản xuất oxy và nitơ. Theo phương pháp này người ta tiến hành chưng cất trên hệ thống một tháp (chưng cất đơn) hoặc hai tháp liên tiếp (chưng cất kép).

Chưng cất một lần được tiến hành như sau: trước tiên người ta đem nén không khí và làm lạnh nó bằng cách trao đổi nhiệt với khí lạnh thoát ra từ cột chưng cất, sau đó làm lạnh tiếp nhờ trao đổi nhiệt với khí hóa lỏng ở đáy cột cất (ở đây nhiệt trao đổi của nguyên liệu không khí đóng vai trò như là nguồn cấp nhiệt cho quá trình chưng cất). Cuối cùng người ta dùng phương pháp dãn khí qua van tiết lưu, không khí bị hóa lỏng và tại cột chưng cất sẽ tách ra được oxy ở đáy cột và nitơ ngưng tụ lại ở phần đầu trên cột cất nhờ bộ phận trao đổi nhiệt ở đầu cật. Sản phẩm của quá trình chưng cất một lần chỉ là những thể giàu oxy hoặc nitơ. Trong thực tế để quá

trình tách tốt hơn, hiệu suất cao hơn và sản phẩm tinh khiết hơn người ta thường dùng phương pháp chưng cất kép. Mô hình tháp tinh cất kép được thể hiện trên hình 2.1.



Hình 2.1. Thiết bị chưng cất kép sản xuất oxy và nitơ:

1. bộ phận trao đổi nhiệt; 2. đáy tháp tinh cất dưới; 3. tháp chưng cất dưới; 4. tháp chưng cất trên; 5. đáy tháp tinh cất trên; A. vùng giàu oxy; B. vùng tích tụ nitơ; C. vùng tích tụ oxy; D. vùng có nồng độ oxy như ở vùng A; V_1, V_2, V_1. van tiết lưu.

Thiết bị này gồm ba phần: 1. là tháp chưng cất dưới (3) với áp suất 0,6 MPa. Sản phẩm của tháp chưng cất này (như một tháp chưng cất đơn) là phần khí ngưng tụ ở đáy tháp (3) có hàm lượng oxy vào khoảng 40%. 2. là tháp tinh cất trên (4) có áp suất 0,14 MPa. Giữa hai tháp là bộ phận trao đổi nhiệt (5). Quá trình tinh cất có thể mô tả một cách sơ bộ như sau: không khí được nén và làm lạnh nhờ trao đổi nhiệt tại bộ phận trao đổi nhiệt (1) rồi được dẫn qua trao đổi nhiệt tiếp ở phần đáy (2) của tháp chưng cất thứ nhất. Không khí được dẫn tiếp lên đầu tháp (3) qua van chiết lưu V_1 để bắt đầu quá trình chưng cất đơn ở tháp dưới. Sản phẩm chưng cất đơn giàu oxy ngưng tụ tại vùng A ở đáy tháp dưới (3) (chứa khoảng 40% oxy) được dẫn lên tháp trên (4) và dãn khí tại đĩa D trên phần tháp (4), nơi có thành phần oxy giống như thành phần đáy tháp dưới nhờ van chiết lưu V_2. Sản phẩm giàu nitơ ngưng tụ ở vùng B phía dưới bộ phận trao đổi nhiệt (5) được dẫn lên và dãn khí ở phía đầu tháp trên (4) qua van chiết lưu V_1. Tại đáy, phần

oxy còn lại được hóa lỏng và tách ra nốt. Tại tháp tinh cất (4), nhiệt bay hơi của nitơ ở phía trên làm ngưng tụ oxy và tích tụ lại tại vùng C ở phần đáy tháp (5) của tháp trên và sản phẩm oxy cũng được lấy ra từ đây. Nitơ sau khi tách nốt phần oxy còn lại được lấy ra từ phía trên tháp (4). Sự chênh lệch áp suất cần thiết giữa hai cột chưng cất (khoảng 0,6 MPa) là để tạo ra sự chênh lệch giữa nhiệt độ hoá hơi của nitơ với nhiệt độ ngưng tụ của oxy khoảng +3°C.

2.1.2. Sản xuất khí trơ

Trong không khí, các khí trơ chiếm một phần rất nhỏ; tổng cộng không đến 1% (0,950028%) bao gồm argon 0,932%, neon 0,018%, heli 0,00052%, krypton 0,00010% và xenon 0,000008%. Việc sản xuất các khí trơ chủ yếu đi từ nguồn nguyên liệu chính là không khí và một số nguồn nguyên liệu khác như trên bảng 2.3.

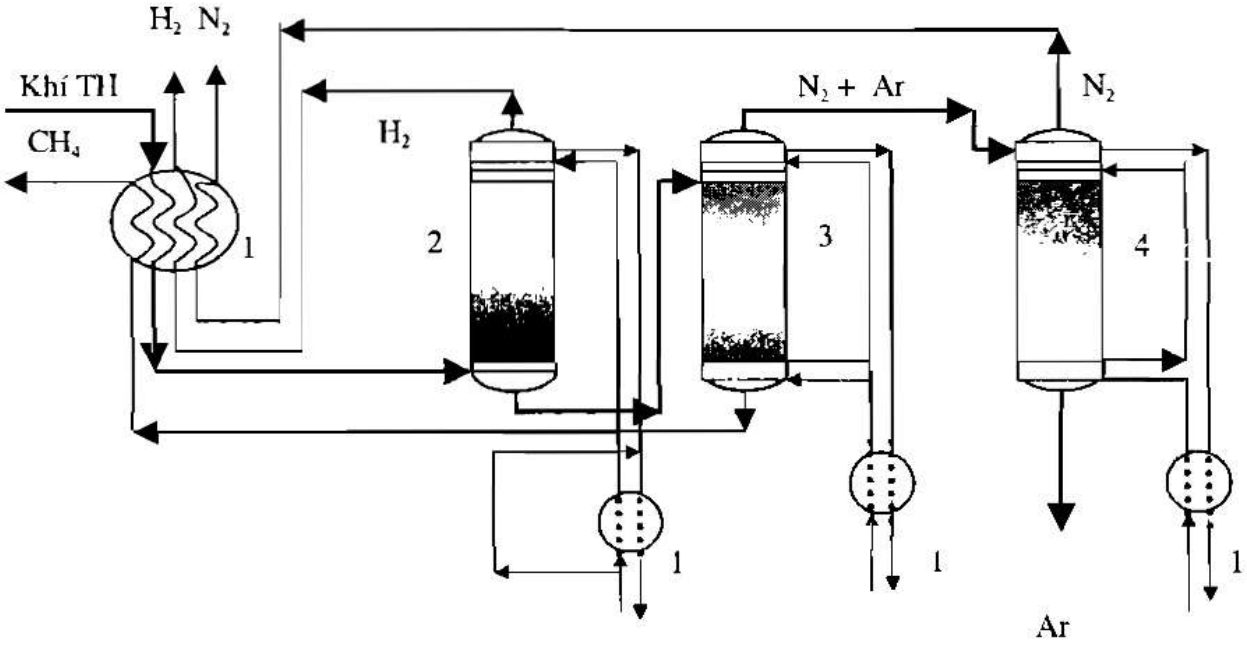
Bảng 2.3. **Các nguồn nguyên liệu sản xuất khí trơ**

Nguồn nguyên liệu	argon	krypton	xenon	heli	neon
Không khí	x	x	x	x	x
Khí tự nhiên				x	
Khí tuần hoàn	x	x	x	x	x
Khí từ lò phản ứng hạt nhân	x	x			

Ta hãy xem xét công nghệ tinh cất argon như là một thí dụ đại diện. Argon là khí trơ được sản xuất nhiều nhất phục vụ cho công nghệ hàn và luyện kim siêu sạch. Trong quá trình tinh cất để sản xuất oxy và nitơ như ta đã biết; trong cột tinh cất kép, argon được tập trung làm giàu tại một vùng phía dưới cột tinh cất (2). Tại đây hàm lượng argon lên tới 6 đến 15%. Người ta lấy hỗn hợp khí ở vùng này ra và đem tinh cất lại sẽ thu được argon thô có hàm lượng khoảng 95%. Oxy còn lẫn trong argon được tách nốt bằng cách đốt với hydro tạo thành nước hoặc hấp thụ chọn lọc trong lò tiếp xúc. Argon tinh khiết được tinh cất lại từ hỗn hợp argon và hydro sau khi tách loại nước. Một nguồn nguyên liệu nữa để sản xuất argon là hỗn hợp khí xả ra sau quá trình tuần hoàn sản xuất amoniac sử dụng không khí như là nguồn cung cấp nitơ.

Trong tổng hợp amoniac, nếu dùng không khí làm nguồn nguyên liệu nitơ thì trong suốt quá trình tổng hợp này, hàm lượng nitơ giảm dần và hàm lượng argon cũng như metan và các khí khác sẽ tăng dần trong một đơn vị thể tích. Mặt khác, sự có mặt của argon và metan làm giảm hiệu suất tổng hợp amoniac, cho nên người ta chỉ tuần hoàn hỗn hợp khí tới khi hàm lượng argon tăng lên không quá 30% thì phải xả thải. Khí thải giàu argon này được tận dụng để sản xuất argon nhờ hệ thống tách tinh cất như trên sơ đồ hình 2.2.

Theo sơ đồ công nghệ này thì khí xả giàu argon trước hết được dẫn qua thiết bị trao đổi nhiệt (1) sau đó được dẫn sang tháp tách hydro (2) và tháp tách metan (3). Hỗn hợp argon và nitơ còn lại sẽ được dẫn qua tháp tách argon (4); tại đây, argon được lấy ra từ đáy tháp và nitơ được tách và đi ra từ phía đầu tháp. Chế độ nhiệt để bay hơi hay ngưng tụ khí trong các tháp được điều khiển và cung cấp từ những thiết bị trao đổi nhiệt bên ngoài. Bằng phương pháp này, người ta có thể tách được argon tinh khiết tới 99,9% và đạt hiệu suất trên 90%. Ngoài ra còn thu được khí metan có độ tinh khiết tới 99,5%.



Hình 2.2. Sơ đồ công nghệ sản xuất argon từ khí tuần hoàn:

1. hệ thống trao đổi nhiệt; 2. tháp tách hydro; 3. tháp tách methan; 4. tháp tách N_2.

2.2. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP

2.2.1. Sản xuất khí than

Khí than là danh từ dùng để chỉ hỗn hợp các khí được hình thành khi người ta hóa khí than ở nhiệt độ cao với oxy và hơi nước. Hỗn hợp khí này chủ yếu là hydro và cácbon mono-oxyt. Khí than sau khi tạo thành, phải tiến hành tinh chế (bằng các phương pháp như rửa khí, hấp thụ hay hấp phụ) hoặc tách riêng (bằng các phương pháp hóa lỏng, tinh cất v.v.) tùy theo mục đích sử dụng sau này. Việc hóa khí từ than thường kèm theo quá trình tinh chế khí với giá thành khá cao do nguyên liệu có chứa nhiều tạp chất. Để hạ giá thành sản phẩm khí đồng thời đồng nghĩa với việc nâng cao độ tinh khiết của các sản phẩm khí, người ta đã thay thế than đá bằng

các nguyên liệu khác như các nhiên liệu dạng lỏng và dạng khí. Các phản ứng đặc trưng trong quá trình hóa khí từ các nguyên liệu khác nhau có thể tham khảo bảng 2.4.

Hoạt động của lò khí hóa than gián đoạn được minh hoạ trên hình 2.3. và nó vận hành như sau: Trước tiên than hoặc cốc được cấp vào lò, đốt và thổi không khí vào theo đường dẫn (1). Khi vùng cháy trong lò đã đạt tới nhiệt độ thích hợp (thường là từ 1000 đến 1100^{0}C), người ta ngừng cấp không khí và đóng đường thổi khí lại. Lập tức nước được ép vào từ thiết bị cấp nước (4). Khí than hình thành được lấy ra từ cửa (3) và được dẫn tới hệ thống xử lý, tinh chế và tách khí. Khi nhiệt độ giảm xuống khoảng 800^{0}C, người ta lại tiếp tục thổi không khí vào. Quá trình được lặp đi lặp lại. Nhìn chung lò hóa khí than thường được bố trí điều khiển tự động.

Bảng 2.4. **Các phản ứng đặc trưng của quá trình hóa khí**

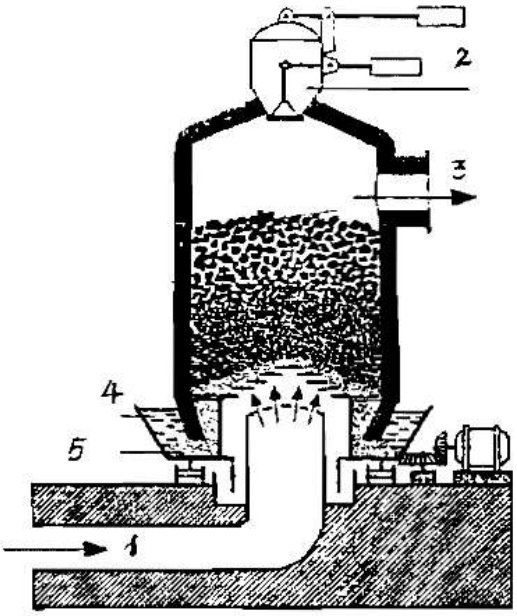
Nguyên liệu	Các phản ứng đặc trưng	ΔE phản ứng (kJ)
Than đá	$C + O_2 = CO_2$	- 406
	$C + CO_2 = 2CO$	+ 160
	$C + H_2O = CO + H_2$	+ 128
Nhiên liệu dạng lỏng	$-CH_2- + 0,5O_2 = CO + H_2$	- 90
	$-CH_2- + H_2O = CO + 2H_2$	+ 152
Nhiên liệu dạng khí	$CH_4 + 0,5O_2 = CO + 2H_2$	- 35
	$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	+ 206

Đối với nguyên liệu lỏng hoặc khí, lò hóa khí được thiết kế phù hợp để sản xuất liên tục hoặc gián đoạn. Dùng không khí để đốt thường cho giá thành thấp; song khí thu được sẽ chứa một lượng khá lớn nitơ. Nếu dùng oxy thay thế không khí thì sẽ thu được khí sạch hơn và có nhiệt lượng cháy ngang với khí tự nhiên.

Việc khí hóa than có thể thực hiện trong lòng đất; sử dụng từng đoạn vỉa than cách biệt với nhau và cũng theo nguyên lý như trên.

Sản xuất khí than, nếu dùng oxy không khí đốt để có nhiệt độ cao cho phản ứng phân hủy nước, thì thành phần chủ yếu là H_2, N_2, CO và một phần nhỏ CO_2. Khí than khi cho qua thiết bị trao đổi hồi lưu có xúc tác với hơi nước (như trên hình 2.4.), CO sẽ thực hiện phản ứng trao đổi để trở thành CO_2 và H_2. Như vậy lượng H_2 sẽ tăng lên và sau khi tách CO_2 thì hỗn hợp khí chỉ còn chủ yếu là N_2 và H_2. Sản phẩm này có thể sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất amoniac.

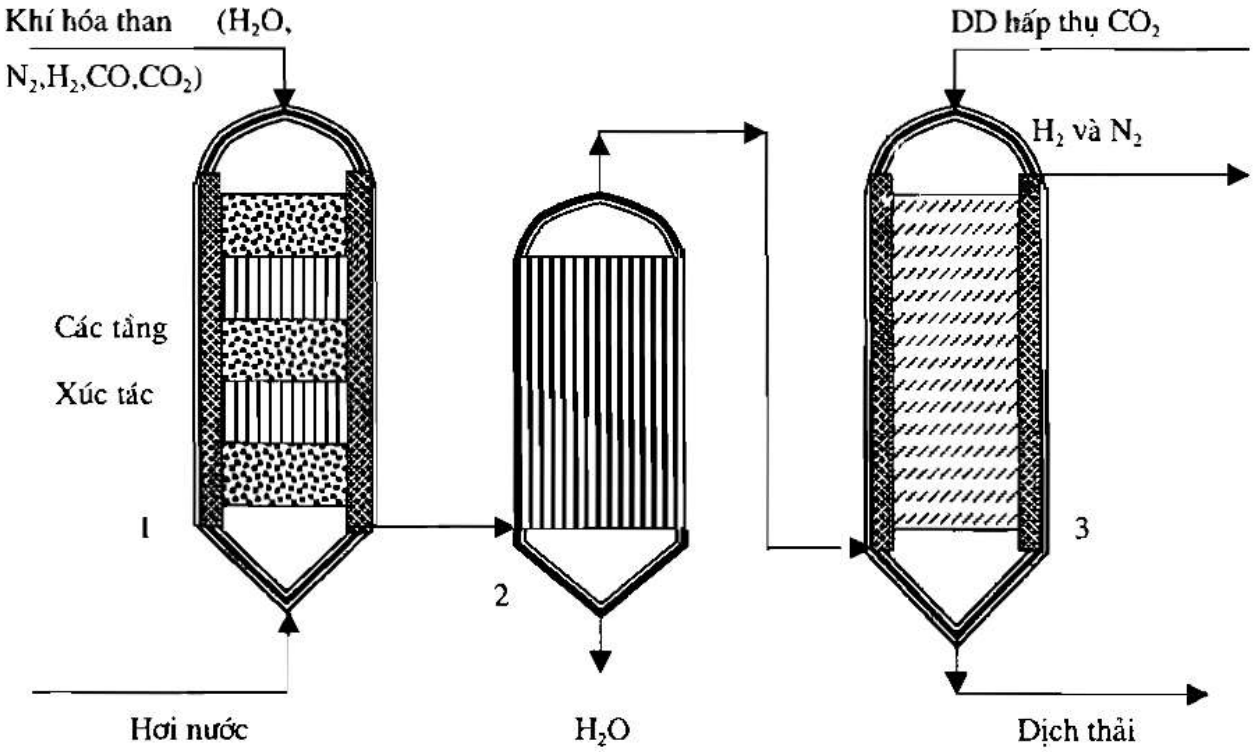
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$



Hình 2.3. Lò khí hóa than gián đoạn:

1. đường dẫn không khí hoạc oxy; 2. thiết bị cấp than;

3. đường khí than ra; 4. thiết bị cấp nước 5; lối lấy tro ra.



Hình 2.4. Thiết bị trao đổi hồi lưu CO và hơi nước:

1. tháp xúc tác trao đổi CO; 2. tháp loại nước; 3. tháp hấp thụ CO_2.

2.2.2. Sản xuất amoniac

Amoniac (NH_3) trong điều kiện bình thường là một chất khí không màu có mùi hắc và có khả năng tác động mạnh lên hệ thần kinh của người và động vật. Amoniac nhẹ hơn không khí nhiều (một lít NH_3 chỉ nặng 0,7713 gam), dễ hóa lỏng. Ở nhiệt độ 20°C, áp suất 8,46 atm amoniac ngưng tụ thành chất lỏng linh động, không màu. Một số thông số kỹ thuật về amoniac thể hiện trên bảng dưới.

Tỷ trọng	Điểm tan, (°C)	Điểm sôi, (°C)	Nhiệt hóa hơi, (ở 0°C)	Hằng số điện môi	Độ dẫn điện riêng	T tới hạn, (°C)
0,5963	-77,7	-33,4	302 cal/g	21 - 23	4.10^{-10}	132,4

Amoniac tan trong nước toả nhiệt mạnh; nhiệt hòa tan ở 20°C là 8,4 kcal/ mol. Độ tan của amoniac trong nước giảm mạnh theo chiều tăng của nhiệt độ dung dịch. Ở nhiệt độ 0°C, 1 lít nước có thể hòa tan tới 1176 lít khí NH_3, ở 20°C giảm xuống chỉ còn 702 lít và ở 100°C thì độ tan của amoniac trong nước hầu như bằng không.

Sản xuất amoniac được tiến hành dựa trên phản ứng tổng hợp từ khí nitơ và hydro có xúc tác.

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 + 25{,}40 \text{ kcal (ở } 500^oC)$$

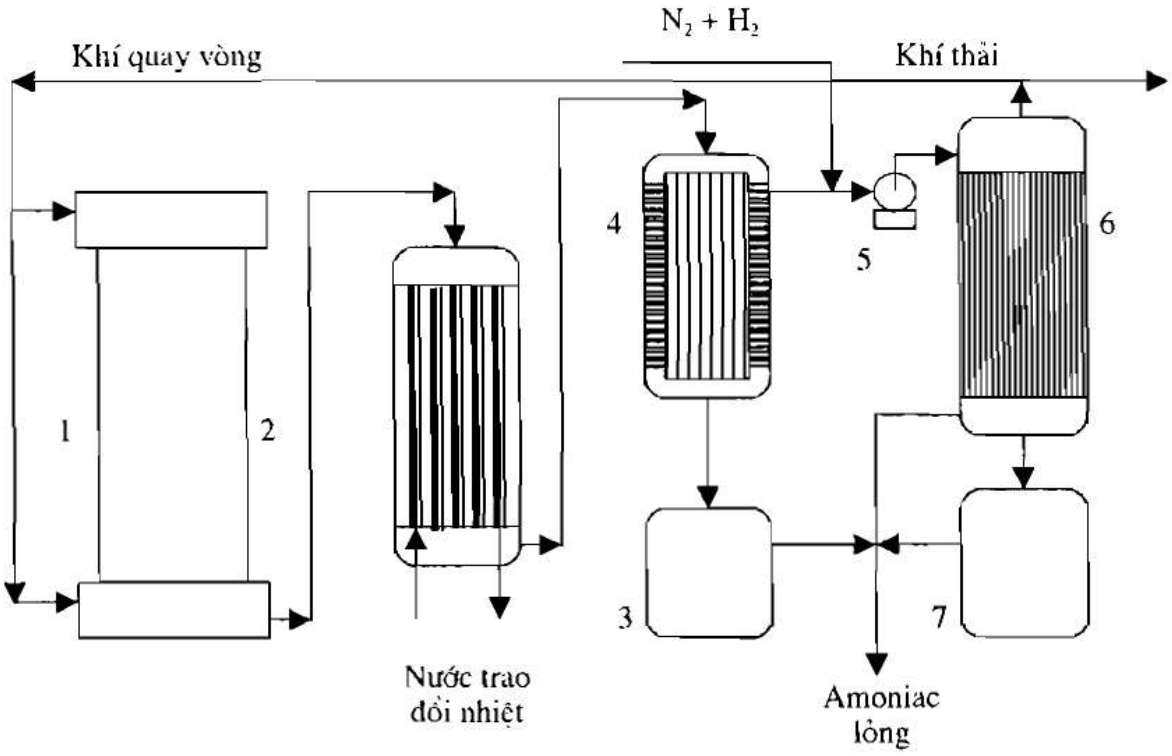
Phản ứng trên phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ. Để chọn được một khoảng nhiệt độ thích hợp cho phản ứng, ta có thể tham khảo các giá trị nhiệt động của phản ứng ở áp suất một atmosphe trên bảng 2.5.

Bảng 2.5. **Các giá trị nhiệt động của phản ứng**

Nhiệt độ °C		300	400	500	600	700	800
Enthalpi, H (kJ)		-46,35	-48,48	-50,58	-52,04	-53,26	-54,28
Entropi, S (J/K)		-99,35	-105,63	-110,03	-112,71	-114,55	-115,89
Giá trị G/T, (J/K)		-55,22	-15,66	8,88	28,25	38,48	48,02
Nhiệt dung mol (J/mol.K)	C_p-NH_3	35,76	38,56	41,66	44,76	47,94	50,83
	C_p-N_2	28,86	29,19	29,27	29,34	29,45	29,63
	C_p-H_2	29,14	29,27	29,60	30,13	30,77	31,45

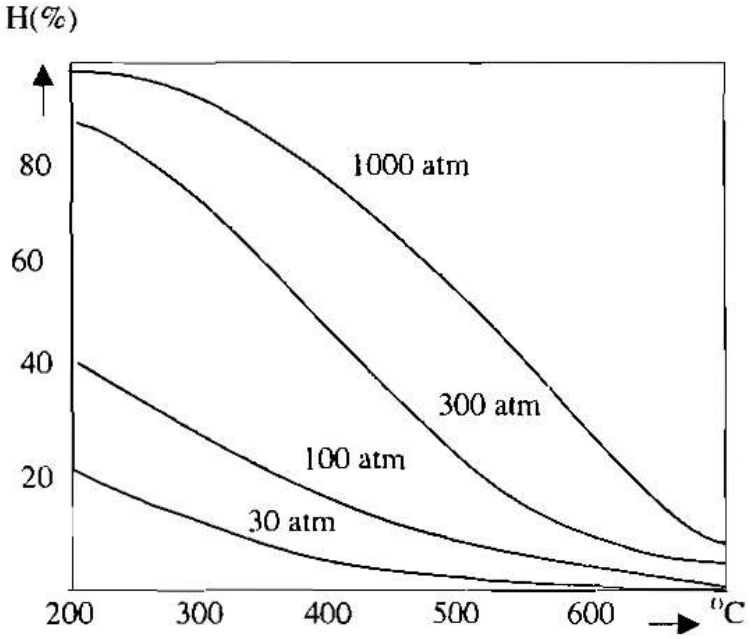
Chất xúc tác sử dụng trong công nghệ sản xuất amoniac là sắt oxit trộn với nhôm oxit và kali oxit (xúc tác được khử về dạng oxit ngay trong thiết bị tổng hợp amoniac); nhiệt độ làm việc thích hợp của xúc tác là khoảng 500°C. Nhìn vào các giá trị trên bảng 5 ta thấy ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ làm việc thích hợp của xúc tác, cân bằng phản ứng không thuận lợi cho sự hình thành amoniac. Khi NH_3 tạo thành là kèm theo sự giảm thể tích; do đó để tăng hiệu suất tổng hợp NH_3 nên tiến hành phản ứng ở áp suất từ 25 đến 35 MPa và nhiệt độ trong khoảng 400 đến 500°C (tham khảo hình 2.5B). Trong điều kiện như vừa trình bày, hàm lượng cân bằng của NH_3 hình thành sau một lần tiếp xúc với xúc tác trong tháp phản ứng chỉ vào khoảng 15 đến 20%. Chính vì vậy mà khí phản ứng sẽ được tuần hoàn tối đa. Hiệu suất phản ứng tỷ lệ thuận với áp suất làm việc.

Quá trình tổng hợp amoniac được mô tả như trên sơ đồ ở hình 2.5A.

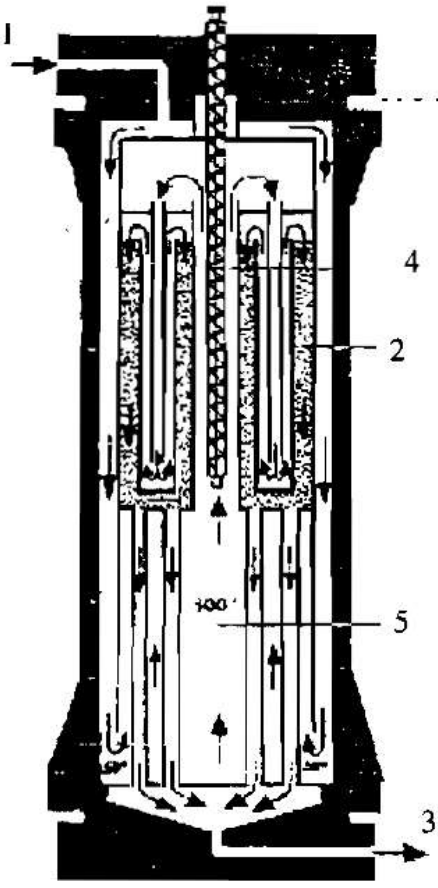


Hình 2.5A. Sơ đồ công nghệ sản xuất amoniac:

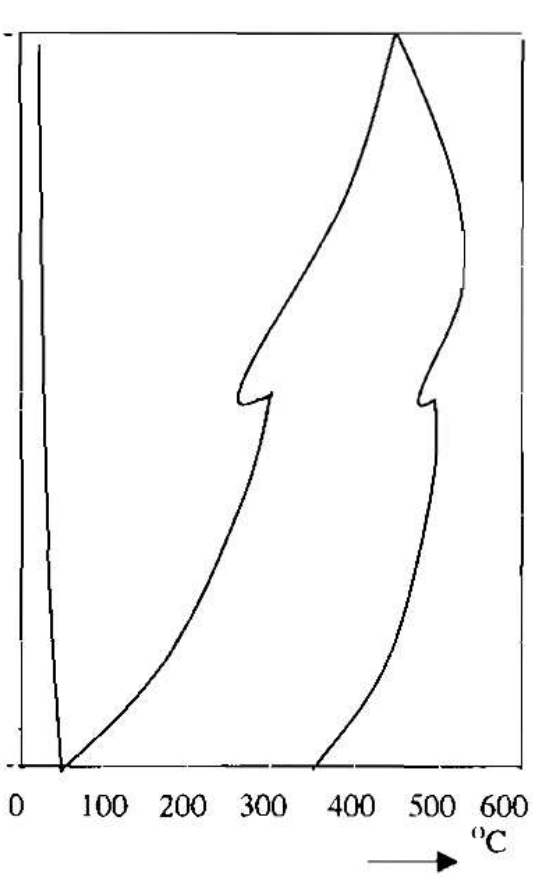
1. tháp tổng hợp amoniac; 2. hệ thống trao đổi nhiệt; 3. buồng thu amoniac lỏng I;
4. hệ thống làm lạnh; 5. bơm nén khí; 6. tháp làm lạnh sâu; 7. buồng thu amoniac II.



Hình 2.5B. Sự phụ thuộc của hiệu suất chuyển hóa amoniac vào áp suất và nhiệt độ phản ứng.



Hình 2.6A. Sơ đồ đường đi của khí trong tháp phản ứng tổng hợp amoniac : 1. cửa hỗn hợp khí nguyên liệu vào ; 2.tầng xúc tác; 3.cửa sản phẩm ra; 4.dây điện trở; 5.tầng trao đổi nhiệt.



Hình 2.6B. Quá trình thay đổi nhiệt độ tương ứng theo đường đi của khí trong tháp phản ứng.

Theo sơ đồ công nghệ trên hình 2.5A thì nitơ và hydro theo tỷ lượng được dẫn vào tháp tổng hợp (1), tháp này có sơ đồ cấu tạo như trên hình 2.6A. Chu trình tổng hợp amoniac trong tháp như sau: Khí nguyên liệu trước hết được sấy nóng lên khoảng 50°C nhờ trao đổi nhiệt với tầng vỏ của tháp tổng hợp; sau đó đi qua tầng trao đổi nhiệt (5) với khí từ tầng phản ứng đi xuống. Hỗn hợp khí nguyên liệu được đốt nóng lên tới nhiệt độ khoảng 300°C; sau đó đi lên tầng phản ứng. Trên đường đi hỗn hợp khí được tiếp tục đốt nóng lên tới 450°C bằng năng lượng điện toả ra từ dây đốt (4) và được dẫn qua các tầng xúc tác (2) để thực hiện phản ứng tổng hợp amoniac. Hỗn hợp khí sau phản ứng sẽ được dẫn qua hệ thống trao đổi nhiệt (2) trên hình 5 để tiếp tục hạ nhiệt độ xuống thấp nữa rồi qua hệ thống làm lạnh (4) để tách một phần NH_3 ra khỏi hỗn hợp và lượng amoniac lỏng này được tích tụ lại tại buồng thu (3). Khí đi ra từ đây chứa chủ yếu là H_2, N_2 và khoảng 2,5% NH_3 sẽ được đưa đến tháp làm lạnh sâu (6). Ở đây hỗn hợp khí được làm lạnh sâu và amoniac được hóa lỏng nốt và được tích lại tại buồng thu (7). Hỗn hợp khí H_2 và N_2 chưa phản ứng hết được dẫn quay vòng trở lại tháp phản ứng cùng với khí nguyên liệu bổ sung. Tại các tầng phản ứng trong tháp tổng hợp, nhiệt độ luôn được giữ ở 450 đến 500°C và áp suất khoảng 300 atm. Hỗn hợp N_2 và H_2 được quay vòng liên tục cho tới khi còn khoảng 20 đến 30% thì xả (khí xả nghèo nitơ, hydro nhưng giàu argon và mêtan được đưa đi sản xuất argon, mêtan). Nếu điều kiện phản ứng được bảo toàn, mức độ chuyển hoá có thể đạt tới 36%.

2.3. PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN PHÂN

2.3.1. Sản xuất clo và hydro bằng điện phân dung dịch NaCl

Điện phân dung dịch muối ăn là phương pháp chính để sản xuất xút, clo và bên cạnh đó là hydro. Ở đây ta xét khía cạnh sản xuất các khí công nghiệp còn phần sản xuất kiềm sẽ được xét ở phần sau.

Như các quá trình điện phân khác, nếu đặt vào dung dịch muối ăn hai điện cực với dòng điện một chiều thì tại anot sẽ xảy ra phản ứng điện cực của Cl^- và OH^- và tại catot xảy ra phản ứng của H^+ và nước hoặc Na^+.

Tại anot:

$$2Cl^- - 2e = Cl_2 \qquad (1)$$

$$4OH^- - 4e = O_2 + 2H_2O \qquad (2)$$

Tại catot:

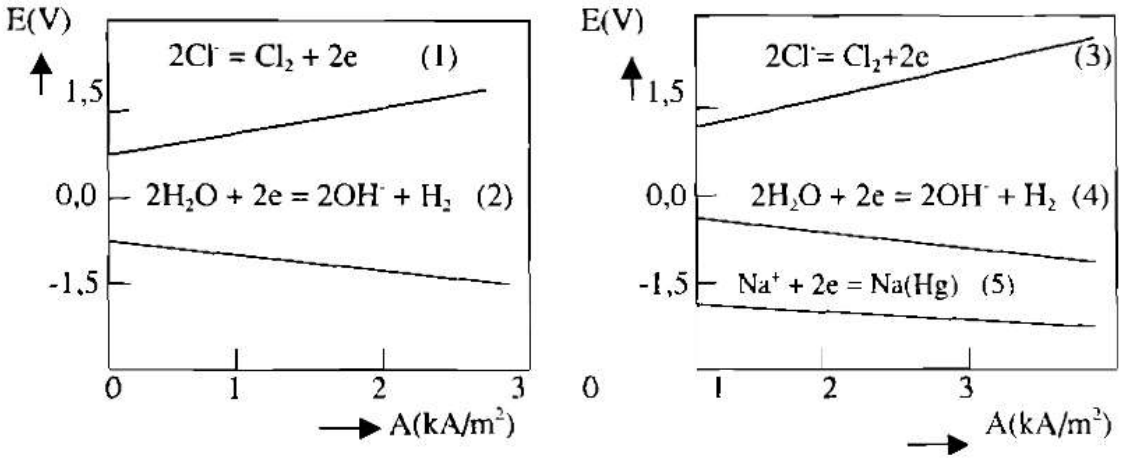
$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^- \qquad (3)$$

$$Na^+ + e = Na \qquad (4)$$

Quá trình phóng điện trên điện cực của các ion nói trên phụ thuộc vào thế tiêu chuẩn của chúng, vào dòng điện (mật độ dòng) vào hoạt độ và quá thế trên điện cực của chính các ion ấy. Hình 2.7 thể hiện sự phụ thuộc của thế điện cực vào mật độ dòng trong điện phân dung dịch NaCl.

Mặt khác tùy theo vật liệu sử dụng làm điện cực mà quá trình điện phân xảy ra chủ yếu theo quá trình nào như đã trình bày trên hình 2.7.

Nếu dùng anot là than graphit thì quá thế của oxy trên điện cực lớn hơn nhiều so với clo; cho nên trên anot chủ yếu xảy ra quá trình phóng điện của ion clorua theo phương trình (1). Nếu catot sử dụng là thép (không gỉ) thì tại đây chủ yếu xảy ra quá trình phóng điện của ion hydro theo phương trình (2); vì quá thế của hydro trong môi trường trung tính trên điện cực sắt là +0,41 V, trong khi đó quá thế của natri ở đây là +2,71 V. Trong trường hợp này, người ta phải sử dụng màng ngăn để tránh các quá trình phụ khác xảy ra không có lợi cho mục tiêu sản xuất.



a. Điện phân có màng ngăn b. Điện phân với catot thủy ngân

Hình 2.7. Sự phụ thuộc của thế điện cực vào mật độ dòng của các ion trong điện phân dung dịch NaCl.

Ngược lại, nếu sử dụng catot là thủy ngân thì quá thế của hydro trên điện cực này lớn hơn nhiều so với quá thế của natri (+1,85 V so với +1,20 V); cho nên chủ yếu xảy ra sự phóng điện của ion natri theo phương trình (5) để hình thành natri kim loại trong hỗn hống thủy ngân. Sau đó natri trong hỗn hống sẽ tác dụng với nước để tạo NaOH và hydro.

$$Na + nHg = NaHg_n$$

$$2NaHg_n + 2H_2O = 2NaOH + 2nHg + H_2$$

Từ hai hiện tượng trên trong sản xuất công nghiệp đã hình thành hai công nghệ là điện phân có màng ngăn và công nghệ điện phân sử dụng catot thủy ngân. Trong các công nghệ này sản phẩm chính là xút và clo còn hydro được coi như một sản phẩm phụ.

2.3.2. Điện phân nước sản xuất hydro và oxy

Phương pháp điện hóa để sản xuất oxy và hydro là dựa trên quá trình điện phân nước. Ở đây oxy tạo thành được coi là một sản phẩm phụ; vì sản xuất oxy bằng con đường tinh cất không khí hóa lỏng có hiệu suất cao và giá thành rẻ hơn nhiều.

Các phương trình cơ bản xảy ra trên các điện cực như sau:

Trên anot: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$ (trong môi trường axit)

$4OH^- \rightarrow O_2 + H_2O + 4e$ (trong môi trường kiềm).

Trên catot: $2H_3O^+ + e \rightarrow H_2 + 2H_2O$ (trong môi trường axit)

$2H_2O + e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (trong môi trường kiềm)

Trong công nghiệp, người ta tiến hành điện phân trong dung dịch kiềm với KOH dùng làm chất điện ly. Nồng độ KOH trong dung dịch thường là từ 25 đến 30 %; (nếu dùng NaOH làm chất điện ly thì nồng độ phù hợp là từ 16 đến 20 %). Vật liệu làm bể điện phân thường được sử dụng là thép. Để ức chế ăn mòn cho thép, trong quá trình điện phân người ta thường cho thêm kali bicromat với hàm lượng khoảng 2 đến 3 gam trong một lít. Nước sử dụng trong điện phân có độ dẫn điện riêng không lớn hơn 10^{-1} $mS.m^{-1}$, lượng cặn sau bay hơi đến khô không quá 10 mg/lít, trong đó clorua không quá 6 mg/lít và sắt không quá 3 mg/lít.

Sản phẩm thu được sau điện phân là oxy và hydro, chúng có thể chứa những tạp chất là các khí lẫn vào nhau, hơi kiềm và hơi nước. Chất lượng khí sản phẩm sau điện phân thường có thành phần như dưới đây:

Đối với hydro:

- Hàm lượng tối thiểu phải đạt 99,7 % thể tích.
- Hàm lượng oxy không quá 0,3 % thể tích.
- Hàm lượng sol kiềm không quá 20 mg/m^3.
- Độ ẩm không quá 25 g/m^3.

Đối với oxy:

- Hàm lượng oxy tối thiểu là 99 % thể tích.

- Hàm lượng hydro không quá 0,7 % thể tích.

- Hàm lượng sol kiềm không quá 100 mg/m^3.

Để làm sạch khí người ta thường phải tinh chế tiếp theo. Sol kiềm thường được tách ra bằng cách cho khí đi qua tháp nhồi bông thủy tinh. Làm sạch oxy trong hydro người ta tiến hành bằng cách cho khí đi qua thiết bị tiếp xúc có chứa xúc tác là niken-nhôm hoặc niken-crom ở nhiệt độ 100 đến 130°C. Để làm sạch hydro khỏi oxy, khí được dẫn qua xúc tác platin mang trên amiăng hoặc silicagel.

Điện cực trong điện phân dung dịch kiềm thường được dùng là thép cacbon; trong đó, anot được mạ niken, còn catot thì được hoạt hóa bằng cách mạ niken xốp có chứa lưu huỳnh hoặc các kim loại thuộc nhóm platin.

Màng ngăn sử dụng trong điện phân ở đây thường là vải amiăng và được tăng độ bền bằng các sợi niken.

Quá trình điện phân được tiến hành dưới áp suất khí quyển hoặc dưới áp suất 1 MPa. Một số giá trị đặc trưng cho các quá trình điện phân sản xuất hydro và oxy của Nga và Đức được đưa ra làm ví dụ như trên bảng 2.6.

***Bảng 2.6.* Các giá trị đặc trưng trong quá trình điện phân có màng ngăn sản xuất hydro và oxy ở Nga và Đức**

Tên nước	Dòng (kA)	Thế (V)	Mật độ dòng (kA/m^2)	Tiêu hao điện năng cho 1m^3 H_2(kW.h)
Điện phân dưới áp suất khí quyển				
Nga	7,5 - 11,0	2,15 - 2,39	2,5 - 3,7	5,6
Đức	0,15 - 8,50	2,0 - 2,1	-	4,45 - 4,50
Điện phân dưới áp suất 1 MPa và 4 MPa				
Nga	0,33 - 1,00	2,3 - 2,4	1,56 - 2,60	5,6 - 5,8
Đức*	2,0 - 6,6	1,75 - 1,80	1,0 - 1,5	4,3

Tiêu hao nguyên liệu cho 1 m^3 hydro trong điều kiện thông thường là: Nước 820 đến 850 g, NaOH 1,3 đến 1,8 g, KOH 2,0 đến 3,0 g.

Chương 3

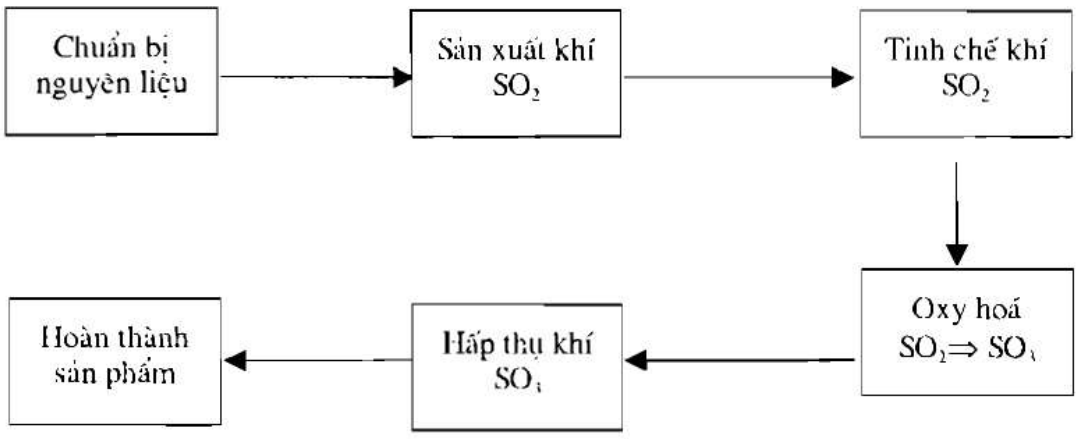
CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT CÁC AXIT

3.1. SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC

Axit sunfuric đặc là chất lỏng không màu, có độ nhớt cao, có hỗn hợp đẳng phí với nước ở nồng độ 98,3% và ở nồng độ này axit sunfuric có tỷ trọng là 1,86 tấn/m^3 và nhiệt độ sôi là 336,6°C. Axit đặc rất háo nước, do đó khi hòa tan vào nước nó toả ra một lượng nhiệt rất lớn; có tính oxy hóa mạnh, đặc biệt là khi đun nóng. Axit đặc còn có khả năng hòa tan khí SO_3 tạo ra oleum. Oleum được tạo thành trong thực tế thường là các loại chứa 20; 25; 30; 35 và 65 % SO_3 tự do.

Axit sunfuric là hóa chất cơ bản quan trọng trong nền công nghiệp hóa chất. Ứng dụng của axit sunfuric rất rộng rãi như trong sản xuất phân bón, sản xuất các axit khác, sản xuất các muối gốc sunfat, làm chất điện ly trong công nghiệp mạ, hoàn nguyên các kim loại; trong công nghệ sản xuất acquy; làm xúc tác trong công nghệ tổng hợp hữu cơ ...

3.1.1. Sản xuất axit sunfuric theo phương pháp tiếp xúc



Hình 3.1. Sơ đồ khối quá trình sản xuất axit sunfuric theo phương pháp tiếp xúc.

Công nghệ sản xuất axit sunfuric theo phương pháp tiếp xúc gồm các giai đoạn sau:

- Chuẩn bị nguyên liệu.

- Sản xuất khí SO_2.

- Tinh chế khí SO_2.

- Oxy hóa có xúc tác SO_2 thành SO_3.

- Hấp thụ SO_3 để tạo ra axit sunfuric (hoặc oleum).

- Hoàn thành sản phẩm.

3.1.1.1. Nguyên liệu

Có thể nói tất cả các khoáng có chứa lưu huỳnh đều có thể sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất khí SO_2. Trong thực tế ta có thể kể đến các loại nguyên liệu sau đây:

1. Lưu huỳnh nguyên tố

Lưu huỳnh nguyên tố là nguyên liệu tốt nhất để sản xuất axit sunfuric. Nguồn cung cấp lưu huỳnh chủ yếu là từ các mỏ khai thác lưu huỳnh tự nhiên. Trong các mỏ lưu huỳnh thường nằm chen kẽ với đất, đá và các khoáng vật khác với tỷ lệ rất khác nhau. Để thu được lưu huỳnh, người ta phải dùng nhiệt làm chảy lỏng lưu huỳnh sau đó dùng hơi nóng để ép nó ra khỏi khối đất đá. Công việc này có thể thực hiện ngay dưới lòng đất nhưng thông thường quặng được khai thác mang về và chế biến tại các xí nghiệp mỏ.

Ngoài nguồn lưu huỳnh khai thác từ các mỏ ra, một lượng lớn cung cấp cho công nghiệp phải kể đến là lưu huỳnh (được coi như là một sản phẩm phụ) từ công nghiệp chế biến nguyên liệu hóa thạch như dầu mỏ, than đá và khí tự nhiên.

Nước ta không có mỏ lưu huỳnh, công nghệ khai thác than đá và dầu khí hiện nay đã tương đối phát triển song công nghệ chế biến thì hầu như chưa có gì. Vì thế mà lưu huỳnh cung cấp cho các ngành công nghiệp, chủ yếu là sản xuất axit sunfuric, hầu như phải nhập hoàn toàn từ nước ngoài.

2. Pyrit và các khoáng sunfua

Đây là nguồn nguyên liệu quan trọng trong công nghiệp sản xuất axit sunfuric. Pyrit (FeS_2) là loại quặng sắt sunfua phân bố rất nhiều trong vỏ trái đất. Pyrit thường tập trung thành những mỏ có trữ lượng lớn, những điểm quặng rải rác hay phân bố xen kẽ giữa các lớp đất đá. Việc khai thác chủ yếu được thực hiện tại các mỏ tập trung với trữ lượng lớn để cung cấp cho

các nhà máy sản xuất axit. Các khoáng sunfua khác chủ yếu là đồng sunfua, kẽm sunfua và chì sunfua. Khi gia công chế biến các loại quặng này thì các sản phẩm chứa lưu huỳnh như SO_2 được coi như một sản phẩm phụ độc hại cần xử lý; nhưng lại là nguồn nguyên liệu rất tốt để sản xuất axit nếu tận dụng được chúng.

Nước ta có mỏ pyrit lớn ở Giáp Lai thuộc tỉnh Phú Thọ hiện đang được khai thác để cung cấp cho Nhà máy Supephotphat Lâm Thao. Các mỏ sunfua đa kim hiện đang được khai thác để luyện kim loại màu song phần sản phẩm chứa lưu huỳnh hầu như chưa được tận dụng.

3. Các loại nguyên liệu khác

Trong số các loại nguyên liệu ít được sử dụng có thể kể đến là sunfua hydro (H_2S) từ khai thác và chế biến dầu khí và canxi sunfat - thạch cao ($CaSO_4.2H_2O$) tự nhiên.

3.1.1.2. Sản xuất khí SO_2

Như đã nói ở trên, trong công nghiệp, khí SO_2 thường được sản xuất từ lưu huỳnh nguyên tố, các khoáng sunfua hoặc hiếm khi đi từ H_2S trong khí tự nhiên; thông qua phản ứng đốt cháy với oxy không khí hoặc khí oxy sạch.

$$S + O_2 = SO_2$$

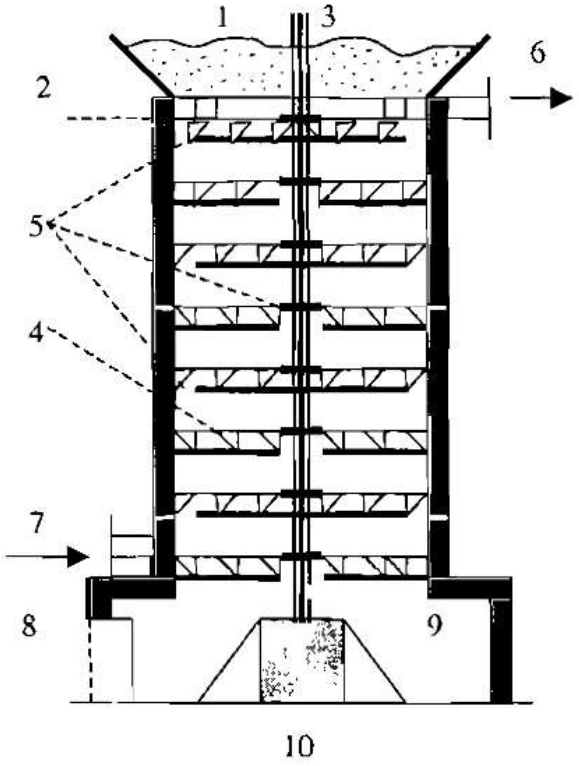
$$4FeS_2 + 11O_2 = 8SO_2 + 2Fe_2O_3$$

$$H_2S + O_2 = SO_2 + H_2O$$

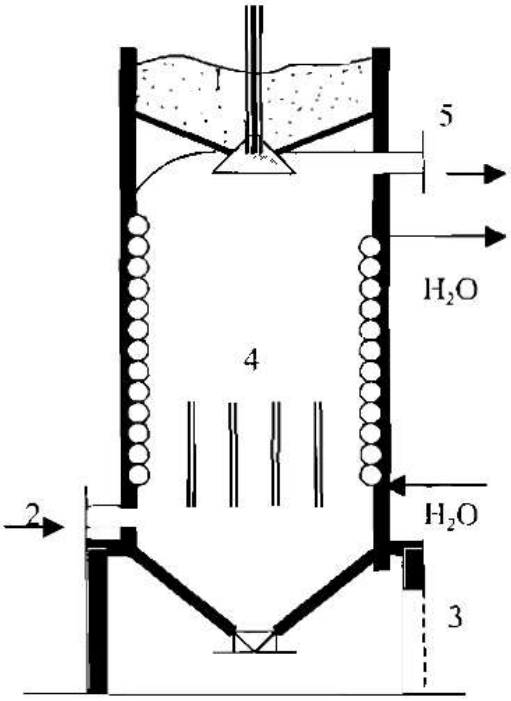
Pyrit (FeS_2) là khoáng sunfua được sử dụng nhiều nhất trong công nghiệp sản xuất khí SO_2. Khoáng pyrit có thể đốt trực tiếp nếu modun lưu huỳnh cao (khoảng trên 30%); nếu modun lưu huỳnh thấp, trong khi đốt, người ta thường phải thêm lưu huỳnh nguyên tố vào mới đảm bảo hiệu suất đốt cao. Có hai loại lò thông dụng để đốt pyrit: (1) lò tầng tĩnh có cánh gạt và (2) lò tầng sôi.

Sơ đồ lò tầng tĩnh đốt pyrit được mô tả như trên hình 3.2. Quá trình đốt trong lò tầng tĩnh xảy ra như sau: Nguyên liệu (pyrit) sau khi được gia công tới cỡ hạt phù hợp được nạp đầy trên phễu chứa (1). Khi lò được mồi tới nhiệt độ cháy, cần gạt trong các tầng quay đều sẽ phân phối dần nguyên liệu từ trên phễu chứa xuống tầng 1, từ tầng 1 xuống tầng 2 và cứ như thế xuống đến tầng cuối cùng theo các cửa xuống (5) của quặng. Khi quặng cháy hết, xỉ sẽ được lấy ra ngoài theo cửa (8). Không khí được đưa vào theo cửa (7) ngược chiều với đường đi của quặng. Sau khi trao đổi nhiệt với xỉ ở các tầng dưới (đang có nhiệt độ cao do vừa tham gia phản ứng cháy) nhiệt độ không khí được nâng lên đến một giá trị phù hợp sẽ cấp oxy cho quá trình đốt

quặng ở những tầng trên mà không làm mất nhiệt của quá trình cháy. Khí SO_2 hình thành sẽ được lấy ra theo cửa (6) và được dẫn qua hệ thống xử lý để loại bỏ bụi và các tạp chất khác. Người ta thường giữ nhiệt độ ở vùng phản ứng cháy trong khoảng từ 600 đến 700°C.



Hình 3.2. Lò tầng tĩnh có cánh gạt:
1.phễu chứa nguyên liệu; 2.thân lò;
3.trục quay; 4. cánh gạt; 5. cửa xuống
của quặng; 6.cửa khí ra; 7. cửa không khí vào;
8.cửa lấy xỉ ra; 9. đế lò;10. bộ giảm tốc.

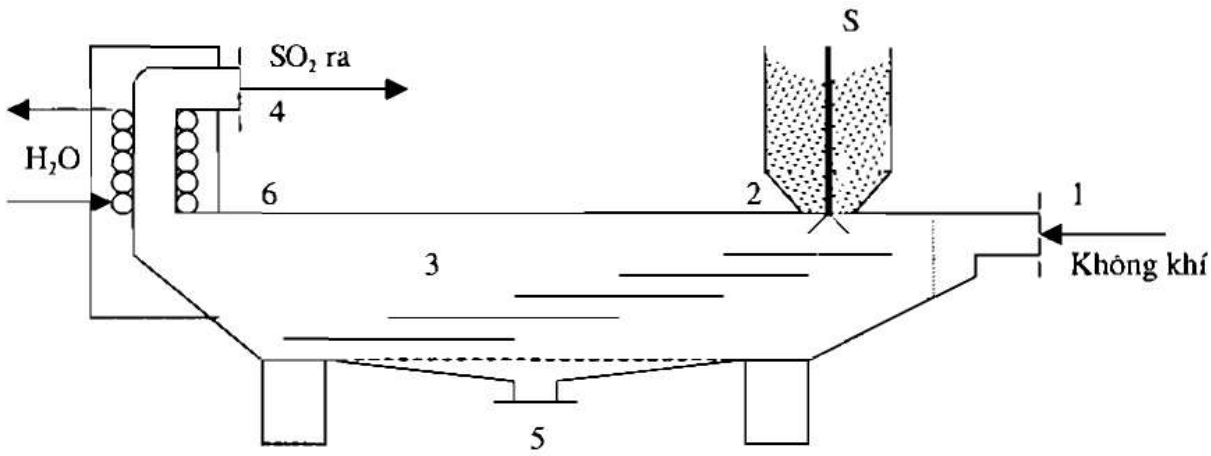


Hình 3.3. Lò tầng sôi:
1. cửa nguyên liệu vào; 2. cửa khí vào;
3. cửa xỉ ra; 4. vùng đốt; 5. cửa lấy khí SO_2 ra.

Như vậy, nguyên liệu đi từ trên xuống và khi ra ngoài đã chuyển hoá được trên 90%. Nếu bảo đảm nghiêm khắc các điều kiện chạy lò thì hiệu suất đốt có thể đạt tới 96%. Không khí đi từ dưới lên và sẽ đi ra khỏi lò cùng với khí sản phẩm (SO_2). Sau khi làm nhiệm vụ cung cấp oxy cho lò đốt, không khí tiếp tục đóng vai trò như một khí mang. Trong lò tầng tĩnh có thể chia ra làm ba zôn theo quá trình đốt hoặc theo vùng nhiệt độ. Tính từ trên xuống, những tầng trên cùng là zôn 1; ở những tầng này chỉ có quá trình sấy nóng quặng, cho nên nhiệt độ không được vượt quá nhiệt độ bắt cháy của pyrit (thường là dưới 400°C). Zôn 2 là những tầng nằm ở phần

giữa lò, nơi xảy ra quá trình đốt cháy nguyên liệu để sinh ra khí SO_2. Nhiệt độ ở vùng giữa lò có thể lên tới 800°C sau đó giảm dần trong các tầng tiếp theo. Zôn 3 bao gồm các tầng ở phía dưới xuống đến đáy lò. Ở zôn này chủ yếu xảy ra sự trao đổi nhiệt giữa không khí đưa vào với xỉ lò có nhiệt độ còn cao. Đốt pyrit bằng lò tầng tĩnh thường cho hiệu suất thấp hơn nhưng ít bụi hơn so với lò tầng sôi.

Lò tầng sôi được mô tả như trên hình 3.3. Quá trình vận hành như sau: Quặng pyrit sau khi gia công đạt cỡ hạt nhất định được cấp vào lò theo chiều rơi từ trên xuống dưới tại cửa (1) và không khí đi vào theo hướng từ dưới lên trên từ cửa (2) để gặp nhau tại vùng đốt. Tại vùng đốt (4), nhiệt lúc đầu được mồi bằng dây điện trở hoặc bằng ngọn lửa khí hoặc dầu; sau đó quá trình cháy sẽ tự cung cấp nhiệt cho lò. Khi hạt quặng rơi xuống tới vùng đốt, nó sẽ tự bốc cháy. Khối plasma xung quanh nó sẽ nâng nó bay lên. Khi sunfua cháy hết, tỷ trọng của hạt quặng tăng lên và không còn vùng plasma xung quanh nữa, nó sẽ rơi xuống đáy lò thành xỉ. Xỉ pyrit được thải ra qua cửa (3) và khí SO_2 sản phẩm lấy ra theo cửa (5). Từ cửa (5) khí được dẫn qua hệ thống xử lý bụi và tạp chất. Hiệu suất chuyển hoá của lò tầng sôi có thể đạt tới 98 - 99%. Sau khi qua hệ thống xử lý, ta thu được SO_2 khô và sạch bụi.



Hình 3.4. Sơ đồ lò đốt lưu huỳnh:

1. cửa thổi không khí vào.; 2. cửa phun lưu huỳnh; 3.vùng cháy; 4. cửa lấy khí SO_2 ra;

5. cửa lấy xỉ ra; 6. bộ phận làm lạnh.

Sản xuất khí SO_2 từ lưu huỳnh nguyên tố yêu cầu thiết bị đốt đơn giản hơn nhiều. Ở đây chỉ đòi hỏi lượng oxy cung cấp phải lớn hơn hoặc bằng tỷ lượng với lượng lưu huỳnh và nhiệt độ trong lò không được quá cao để tránh sự thăng hoa của lưu huỳnh. Sơ đồ lò đốt lưu huỳnh được thể hiện trên hình 3.4. Lưu huỳnh trước khi đi vào lò đã được giữ ở dạng nóng chảy. Người ta lợi

dụng động năng của dòng không khí đi vào lò để xé lưu huỳnh nóng chảy ra thành những hạt nhỏ cùng phun vào vùng đốt. Tại đây lưu huỳnh cháy hết và cho sản phẩm SO_2 tương đối sạch.

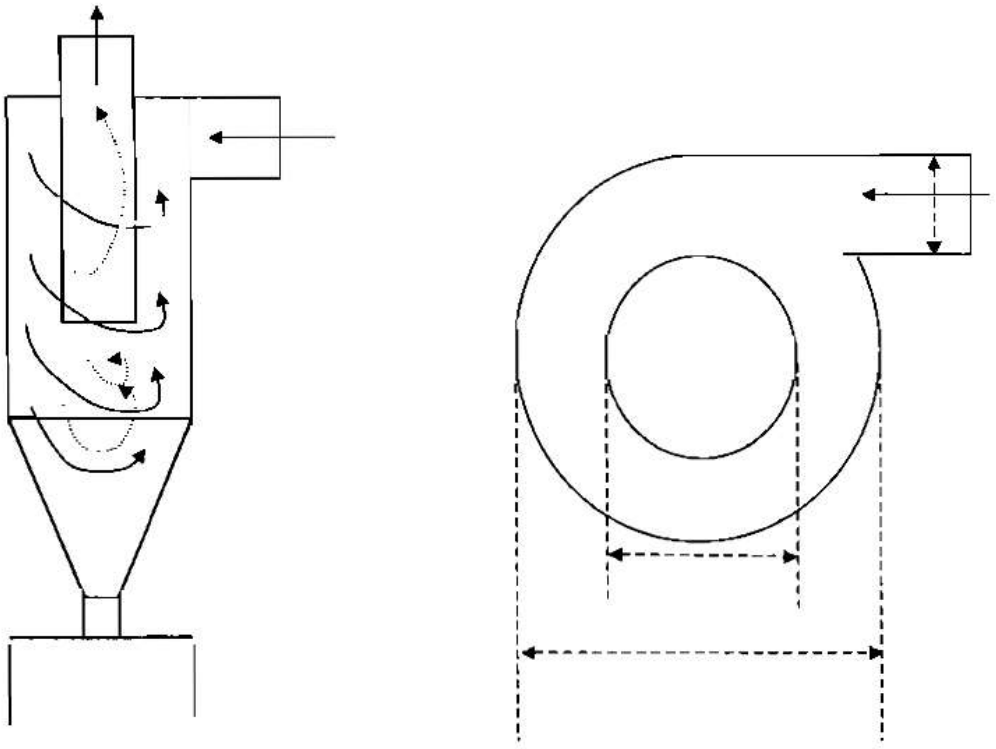
Một phương pháp khác được dùng để sản xuất SO_2 là khử sunfat trong thạch cao ($CaSO_4$) bằng than ở nhiệt độ cao theo các phương trình sau:

$$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2 \qquad (1)$$

$$CaS + 3CaSO_4 = 4CaO + 4SO_2 \qquad (2)$$

Phản ứng (1) thực hiện ở nhiệt độ khoảng 900^{0}C và phản ứng (2) ở khoảng 1200^{0}C. Đây là phương pháp khá tốn kém do phải cung cấp một lượng nhiệt lớn, song bù lại sẽ thu được sản phẩm phụ có giá trị là vôi sống (CaO).

3.1.1.3. Tinh chế khí SO_2

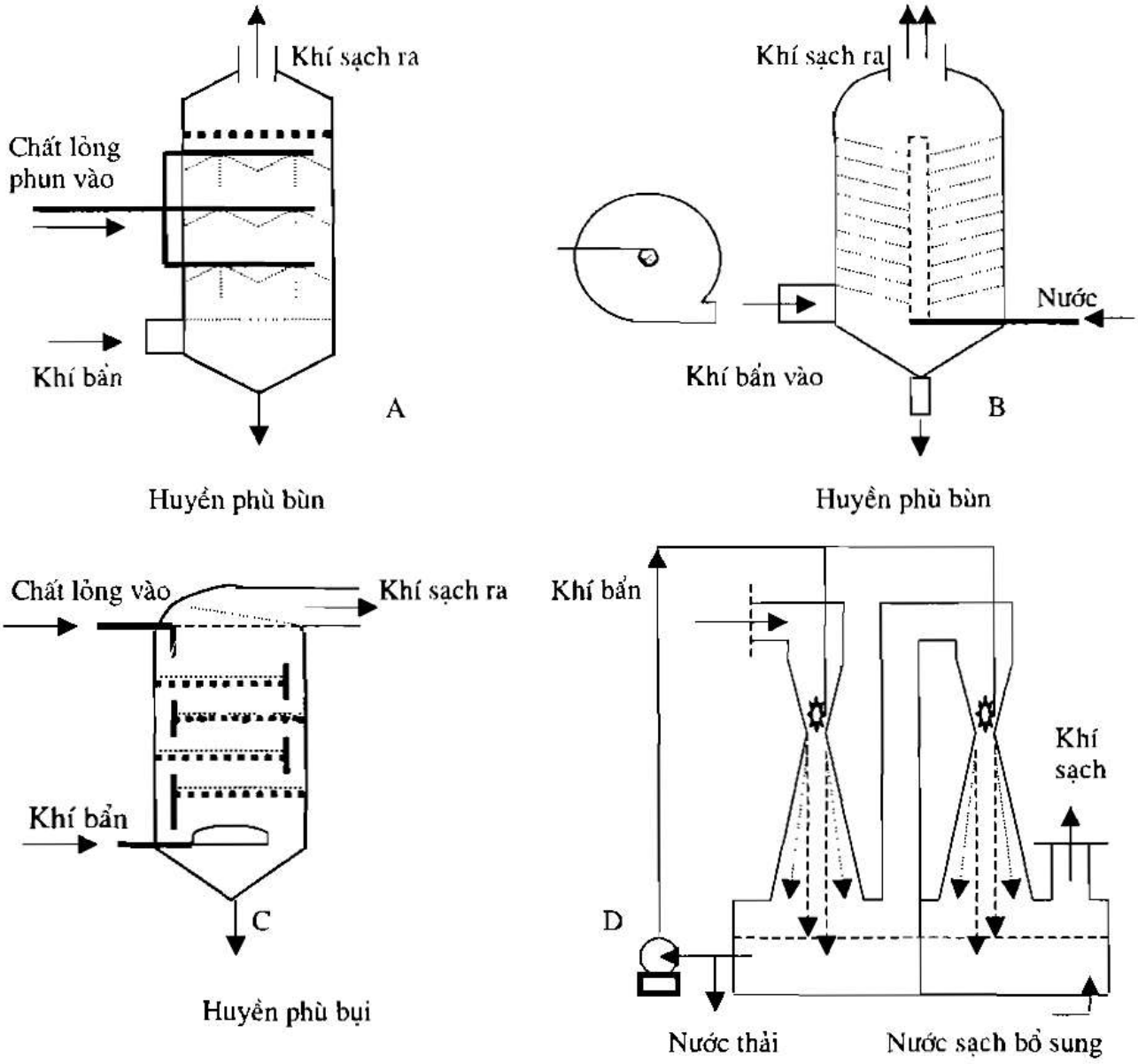


Hình 3.5. Sơ đồ cấu tạo của một cyclon và hệ thống nhiều cyclon.

Khí ra khỏi lò đốt có thành phần chủ yếu là nitơ (do sử dụng oxy không khí), khí SO_2 (khoảng 10%) ngoài ra còn chứa rất nhiều bụi và hơi nước (hai thành phần chính ảnh hưởng đến quá trình sản xuất và chất lượng sản phẩm axit sau này). Để loại bụi khỏi sản phẩm khí, thường

người ta phải xử lý qua nhiều công đoạn như loại bỏ bụi có cỡ hạt lớn bằng hệ thống các cyclon khô và ướt; loại bụi tiếp bằng các thiết bị rửa khí; và cuối cùng là lọc tĩnh điện để loại bỏ triệt để bụi ra khỏi sản phẩm khí chứa SO_2.

a. Xử lý bụi bằng hệ thống các cyclon



Hình 3.6. Một số thiết bị rửa khí thông dụng.

Cyclon là thiết bị xử lý bụi dựa trên nguyên lý của lực ly tâm. Khi dòng khí và bụi chuyển động theo một quỹ đạo tròn (xoáy trôn ốc), các hạt bụi có trọng lượng lớn hơn các phân tử khí sẽ bị văng ra phía xa tâm hơn. Nếu ta giới hạn không gian chuyển động tròn bằng một

vách chắn cứng thì các hạt bụi va vào thành vách sẽ dừng lại và bị rơi xuống phía dưới còn dòng khí nếu lấy ra từ vùng không gian gần tâm sẽ thu được khí sạch bụi hơn.

Các cyclon hoạt động theo nguyên lý trên cho nên dù có thiết kế tốt đến đâu chăng nữa thì vùng hoạt động hiệu quả của nó cũng chỉ phù hợp với bụi có kích thước lớn hơn 10 micromet. Để tăng hiệu quả xử lý, người ta thường lắp đặt nối tiếp hệ thống nhiều cyclon đơn lại với nhau. Hệ thống cyclon kiểu này có thể xử lý được tới 95 % bụi có kích thước lớn hơn 5 micromet. Sơ đồ cấu tạo của một cyclon có thể tham khảo trên hình 2.5.

Khi hoạt động, dòng khí và bụi được dẫn vào cửa (1) thông thường với tốc độ khoảng từ 15 đến 20 m/s. Khí được lấy ra từ ống thoát khí (2) đặt ở vùng gần tâm cyclon và cách đáy một khoảng thích hợp. Bụi được lấy ra từ cửa xả (3). Đối với hệ thống cyclon ướt, dòng khí đi vào có tốc độ nhỏ hơn và người ta phun lên thành phí trong của cyclon một lớp nước (chất lỏng). Lớp chất lỏng này có tác dụng giữ bụi hiệu quả hơn, tránh được sự bắn trở lại của hạt bụi cũng như sự kéo bụi ra do các dòng khí quẩn. Hệ thống xử lý bụi bằng cyclon ướt thường được đặt sau hệ thống cyclon khô.

b. Xử lý bụi bằng phương pháp rửa khí

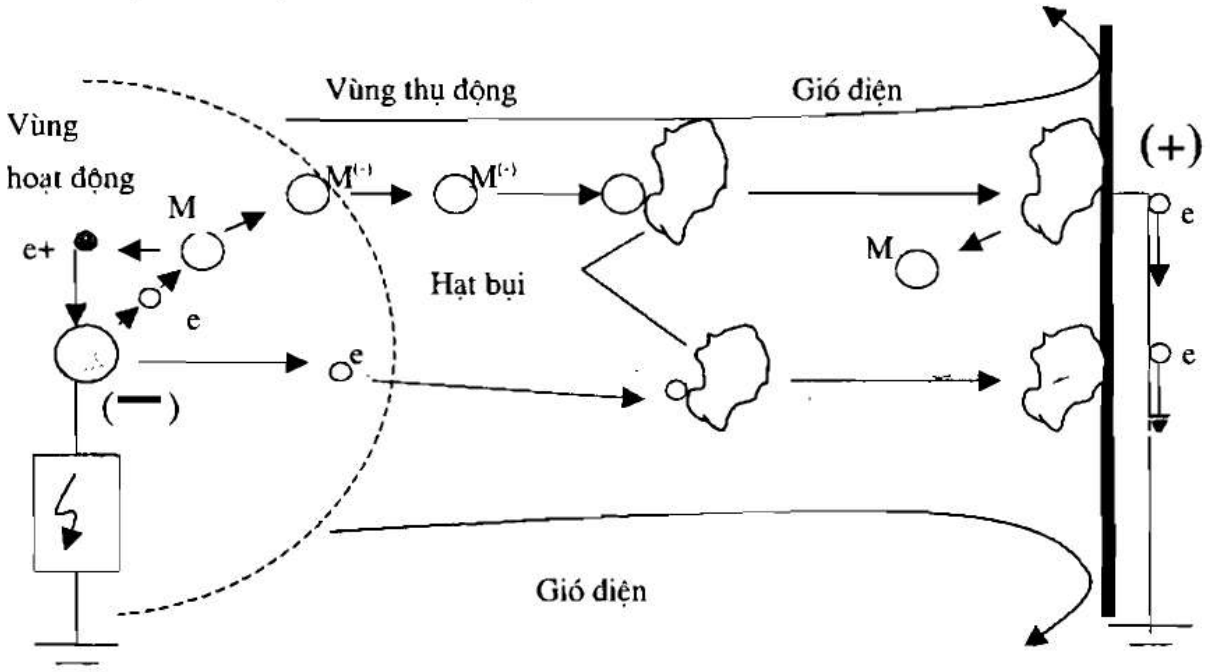
Nguyên lý của phương pháp rửa khí là hỗn hợp khí và bụi được dẫn đi qua và tiếp xúc với một chất lỏng phù ! ợp (thường là nước); bụi bị thấm ướt và bị kéo vào trong lòng chất lỏng còn khí được đi ra ngoài. Người ta đã tiến hành rửa khí bằng các loại thiết bị khác nhau trên hình 2.6. như thiết bị dàn mưa (A), thiết bị cyclon kết hợp phun mưa (B), thiết bị tháp sủi bọt (C), thiết bị kiểu Venturi (D)...

c. Xử lý bụi bằng lọc tĩnh điện

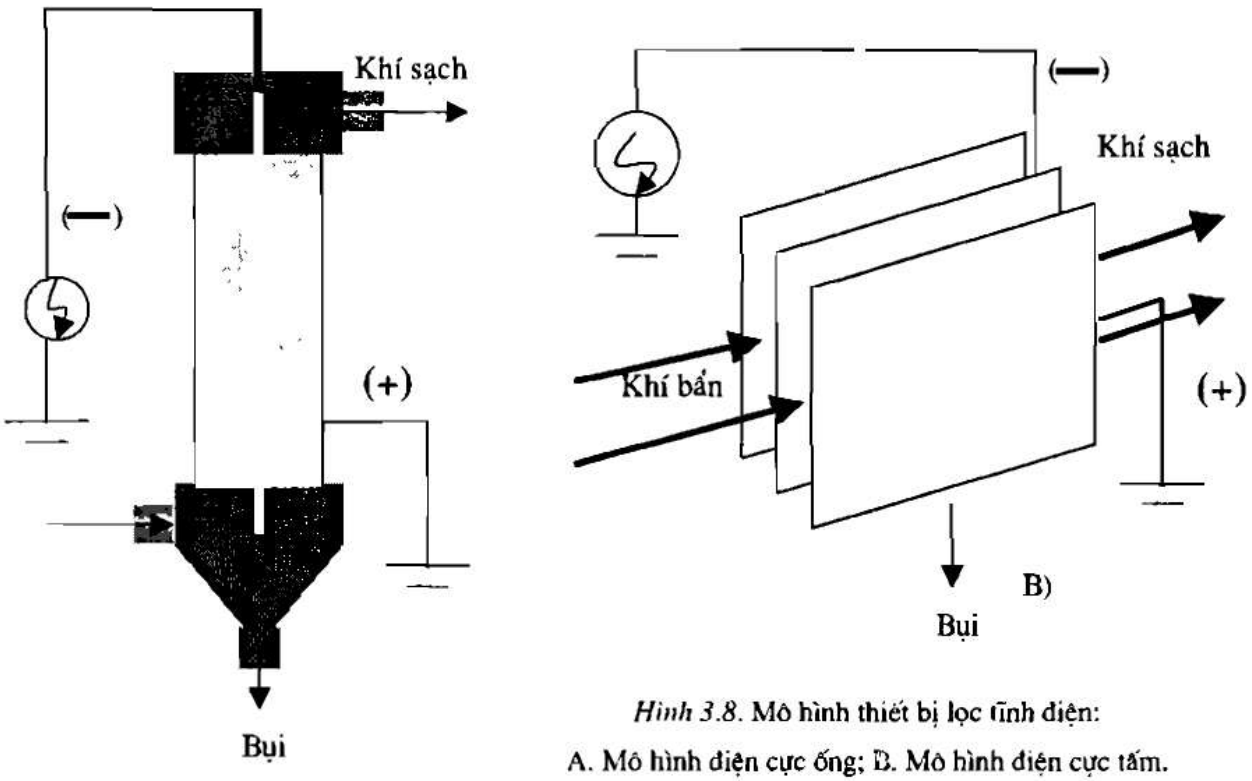
Trong sản xuất axit sunfuric, lọc tĩnh điện là điều tối cần thiết, vì lọc tĩnh điện có thể loại trừ được những hạt bụi có kích thước rất nhỏ (tới 5.10^{-3} micromet) và khả năng làm sạch tới 99 %.

Nguyên lý của quá trình lọc tĩnh điện là dập bụi bằng sự phóng trong điện trường. Nếu có một điện trường với hiệu điện thế giữa hai cực khoảng vài nghìn vôn, sẽ có sự phóng điện từ từ điện cực âm sang điện cực dương. Trên đường đi của điện tử, nó sẽ ion hóa các phân tử khí hoặc va chạm và dính vào các hạt bụi. Các hạt bụi bị tích điện âm do điện tử hoặc các hạt mang điện tích âm sản phẩm của quá trình ion hóa khí dính vào, lập tức sẽ bị hút về phía điện cực dương. Tại đây chúng trung hoà điện, bám vào điện cực và sẽ rơi xuống phía cửa thu bụi. Mô hình quá trình lắng bụi và thiết bị lọc tĩnh điện được minh hoạ trên hình 3.7; 3.8A và 3.8B.

Bộ lọc tĩnh điện được thiết kế theo kiểu hình ống (a) hoặc hình tấm (b). Đối với bộ lọc điện hình ống, cực âm được cấu tạo bằng một dây dẫn trần đặt chính tâm của cực dương là một ống kim loại hình trụ. Khí có bụi được thổi từ dưới lên, khí sạch được lấy ra từ cửa phía đầu ống. Bụi được gom lại tại phần hình côn ở đáy.



Hình 3.7. Sơ đồ quá trình lắng bụi trong lọc tĩnh điện.



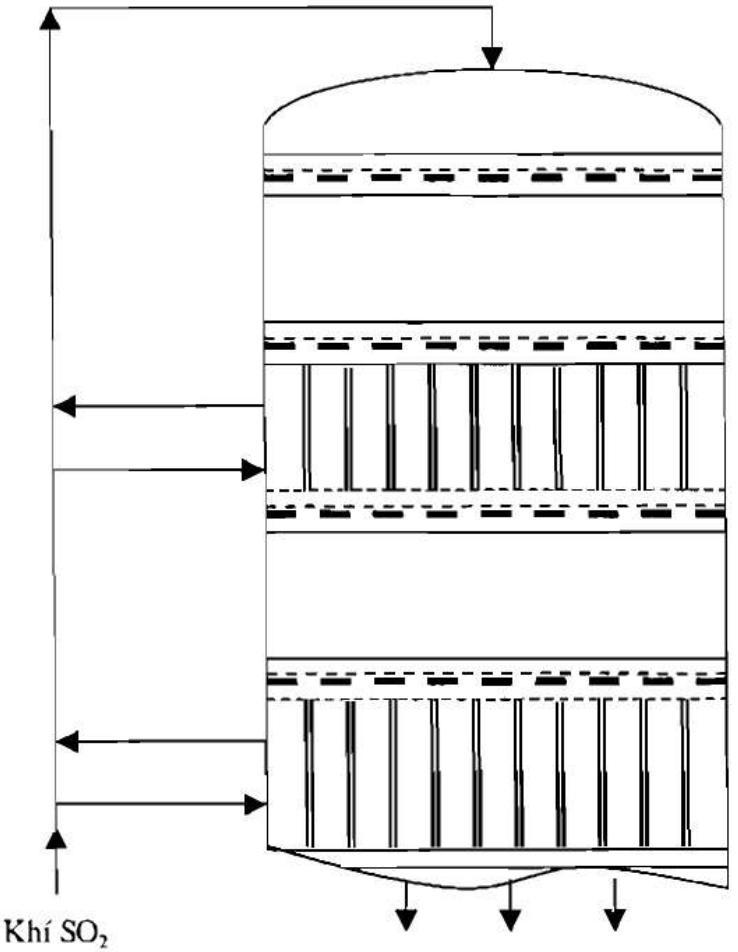
Hình 3.8. Mô hình thiết bị lọc tĩnh điện:
A. Mô hình điện cực ống; B. Mô hình điện cực tấm.

Bộ lọc điện hình tấm được cấu tạo bởi những tấm kim loại đặt song song trong một buồng kín có bố trí cửa khí bẩn vào ở phía dưới và cửa khí sạch ra ở phía trên. Các tấm kim loại được nối với điện cực theo thứ tự xen kẽ cực dương rồi cực âm, và cuối cùng lại là cực dương. Khi làm việc, bụi bám vào cực dương đến một mức nào đó sẽ được một bộ phận tạo rung để bụi rơi xuống và thu lại ở đáy buồng.

Lọc tĩnh điện có thể thực hiện theo chế độ lọc khô với hiệu điện thế giữa các cực cao hơn hay theo chế độ lọc ướt với hiệu điện thế thấp hơn.

3.1.1.4. Oxy hóa SO_2 tạo thành SO_3

Khí SO_3 được sản xuất từ khí SO_2 chủ yếu bằng hai phương pháp gắn liền với hai quá trình sản xuất axit sunfuric là (1) sản xuất theo phương pháp oxy hóa tiếp xúc có xúc tác (phương pháp tiếp xúc) và (2) sản xuất theo phương pháp oxy hóa bằng NO_2 (phương pháp nitrozo).



Hình 3.9. Mô hình tháp phản ứng chuyển hóa SO_2 thành SO_3:
1. tầng xúc tác 1, nhiệt độ từ 500 đến 600^{0}C; 2.tầng trao đổi nhiệt ;
3.tầng xúc tác 2, nhiệt độ từ 460 đến 500^{0}C; 4.tầng trao đổi nhiệt.

Phương pháp oxy hóa xúc tác được thực hiện trong tháp oxy hóa xúc tác tiếp xúc (như trên hình 3.9.) theo phản ứng sau:

$$2SO_2 + O_2 \overset{V_2O_5/K_2O}{\rightleftharpoons} 2SO_3 - 189\ kJ$$

Nhìn vào phản ứng trên ta thấy áp suất khí tăng sẽ có lợi cho việc tổng hợp SO_3; đồng thời nhiệt độ giảm thì cân bằng sẽ chuyển dịch về phía tạo thành sản phẩm. Nhưng trên thực tế, ở nhiệt độ thường phản ứng giữa SO_2 và oxy không khí hầu như không xảy ra, mặc dù sự chênh lệch về thế oxy hóa khử của chúng khá cao. Nguyên nhân gây ra sự cản trở này là do hàng rào năng lượng của chúng chưa bị phá vỡ ở trong những điều kiện nêu trên. Để thực hiện phản ứng này dễ dàng, người ta đã sử dụng xúc tác. Một trong những xúc tác cho hiệu quả cao nhất là vanadi(V) oxyt (V_2O_5) trộn với các phụ gia làm tăng năng lực hoạt động của xúc tác như K_2O, Ag_2O... và thường được mang trên amiăng hoặc gốm. Xúc tác này được hoạt hóa bằng nhiệt. Khi nhiệt độ tăng lên tới khoảng 400°C thì xúc tác mới bắt đầu hoạt động. Cơ chế hoạt động của xúc tác và quá trình oxy hóa được giả định như sau: Khi nhiệt độ lên trên 400°C, kali oxyt bắt đầu bị chảy lỏng bao bọc quanh hạt xúc tác rắn đã làm tăng đột biến hiệu quả tiếp xúc giữa pha khí và pha xúc tác rắn. Khí SO_2 trong pha khí sẽ khuếch tán qua lớp màng chất lỏng K_2O vào tiếp xúc với V_2O_5. V_2O_5 sẽ bị khử thành V_2O_4 và SO_2 được oxy hóa thành SO_3 rồi khuếch tán ra ngoài. Pha tiếp theo là O_2 cũng theo con đường tương tự vào tiếp xúc được với V_2O_4 và oxy hóa nó trở lại thành dạng V_2O_5 ban đầu. Nhưng khi nhiệt độ lên cao quá 600°C, xúc tác sẽ bị chảy thành dạng thủy tinh và hoạt tính của nó sẽ biến mất. Do đó người ta thường phải chọn nhiệt độ phù hợp sao cho cả tốc độ phản ứng lẫn độ chuyển hóa đều chấp nhận được. Để đảm bảo được hiệu quả sản xuất, trong công nghiệp, người ta tiến hành phản ứng trong khoảng nhiệt độ từ 420 đến 600°C. Lúc đầu (tại tầng xúc tác 1), khi nồng độ SO_2 còn cao (7 đến 10%) người ta cho phản ứng thực hiện ở nhiệt độ cao hơn (khoảng 600°C), khi nồng độ SO_2 giảm (ở các tầng tiếp theo), để đảm bảo cho sự chuyển hóa tốt, nhiệt độ sẽ được hạ dần dần xuống đến 420°C. Trong công nghiệp, tháp phản ứng được thiết kế nhiều tầng, liên tiếp, cứ một tầng xúc tác lại đến một tầng trao đổi nhiệt và sắp xếp từ trên xuống. Đồng thời khi hoạt động nhiệt độ cũng được giảm dần từ trên xuống dưới. Mô hình tháp phản ứng như trên hình 3.9.

Tại tầng xúc tác 2, nhiệt độ đã hạ xuống còn từ 450 đến 520°C; ở tầng xúc tác 3 nhiệt độ còn từ 440 đến 450°C và ở tầng xúc tác 4 chỉ có nhiệt độ từ 420 đến 425°C.

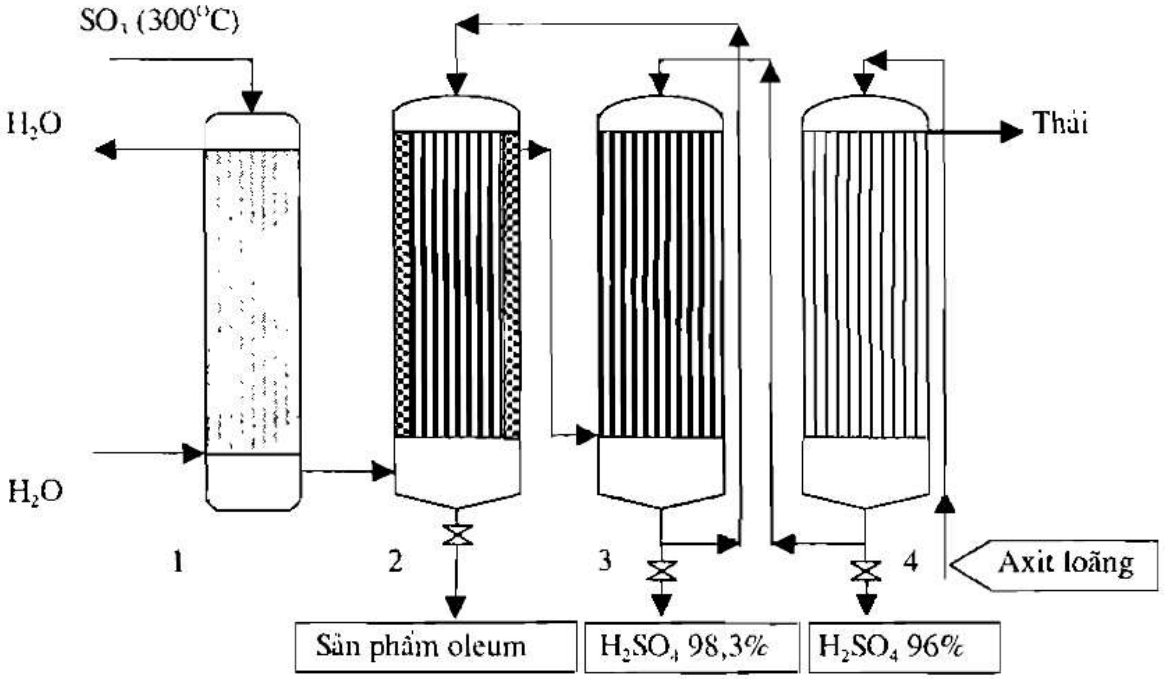
Khi vận hành, không khí và SO_2 sau khi đi từ hệ thống thiết bị xử lý bụi hầu như đã sạch bụi hoàn toàn sẽ được làm khô lại bằng axit sunfuric đặc và lần lượt đi qua các tầng trao đổi nhiệt để có nhiệt độ khoảng 400 đến 500°C trước khi thực hiện phản ứng chuyển hóa tỏa nhiệt ở

tầng xúc tác 1. Qua tầng xúc tác 1 khoảng 70% sản phẩm SO_3 đã được hình thành. Qua tầng 2 , tầng 3 và tầng 4, hiệu suất chuyển hóa lần lượt lên tới 90%, 96% và 98%.

Khí SO_3 sẽ được dẫn ra sau tầng trao đổi nhiệt cuối cùng. Tại đây, còn tới 2% SO_2 chưa chuyển hóa. Để chuyển hóa hoàn toàn (tới 99,5%), người ta có thể dẫn sản phẩm khí quay vòng lại tháp phản ứng một lần nữa; song làm như vậy giá thành sản xuất sẽ tăng lên. Do đó lượng dư SO_2 thường được xử lý trong khí thải trước khi được xả ra môi trường.

3.1.1.5. Hấp thụ SO_3 tạo axit và oleum

Về nguyên tắc, khí SO_3 khi kết hợp với H_2O sẽ cho sản phẩm là axit sunfuric. Nhưng trong thực tế, tuy có xảy ra phản ứng tạo axit song chúng hình thành những hạt mù không thể lắng đọng hay ngưng tụ lại được. Để khắc phục hiện tượng này, người ta đã tiến hành hấp thụ SO_3 bằng dung dịch axit đặc hơn. Quá trình hấp thụ được tiến hành theo sơ đồ trên hình 3.10.



Hình 3.10. Sơ đồ hệ thống hấp thụ SO_3 trong sản xuất axit sunfuric:

1. tháp trao đổi nhiệt làm lạnh khí SO_3; 2. tháp hấp thụ I; 3. tháp hấp thu II; 4. tháp hấp thu III.

Quá trình hấp thụ SO_3 tạo axit và oleum có thể trình bày vắn tắt như sau: Khí SO_3 từ tháp tiếp xúc ra được làm nguội thông qua các quá trình trao đổi nhiệt ngay trong tháp tiếp xúc và trong tháp trao đổi nhiệt bằng nước (1) trước tháp hấp thụ I (2). Hơi nước sinh ra ở đây là nguồn cấp nhiệt cho các công đoạn khác. Tại tháp hấp thụ I (2), SO_3 được hấp thụ bằng dung

dịch H_2SO_4 98,3 % để tạo ra oleum lấy ra ở cuối tháp. Khí SO_3 dư từ tháp I (2) được dẫn sang tháp hấp thụ II (3); tại đây SO_3 được hấp thụ bằng dung dịch H_2SO_4 khoảng 96 % lấy từ tháp làm khô SO_2 sau lọc tĩnh điện. Sản phẩm từ tháp hấp thụ II (3) là axit sunfuric 98,3 % để cung cấp cho tháp I (2). Tháp III (4) là tháp hấp thụ an toàn trước khi khí thải ra ngoài. Trong các tháp, pha khí được dẫn đi từ dưới lên và pha lỏng được phun từ trên xuống. Để tăng cường sự tiếp xúc giữa hai pha, các tháp đều được trang bị vật liệu nhồi phù hợp.

Để giảm bớt kho bãi và cước phí vận chuyển, trong sản xuất axit sunfuric, người ta thường cho ra sản phẩm cuối cùng là oleum (chứa từ 20 đến 65% SO_3 tự do); khi cần sử dụng axit ở các nồng độ thấp hơn thì sẽ pha loãng phù hợp.

Sản xuất axit sunfuric bằng phương pháp tiếp xúc thu được sản phẩm có nồng độ đậm đặc theo ý muốn và có độ tinh khiết cao hơn. Tất nhiên so với phương pháp khác thì đầu tư cơ bản sẽ lớn hơn nhiều.

3.1.2 Sản xuất axit sunfuric theo phương pháp nitrozo

3.1.2.1. Nguyên lý của phương pháp

Nguyên lý của phương pháp là cũng đi từ khí SO_2; song để oxy hóa thành SO_3 và cho ra sản phẩm axit sunfuric, người ta dùng NO_2 hay dung dịch axit HNO_3.

Trong môi trường không khí khô, SO_2 hầu như không phản ứng với oxy không khí; mặc dầu về lý thuyết, theo thế oxy hóa của O_2, nó có thể oxy hóa hoàn toàn SO_2 thành SO_3. Hiện tượng này được giải thích bằng hàng rào năng lượng giữa hai phân tử khí khi chúng tiến gần lại nhau trước khi xảy ra phản ứng oxy hóa khử. Nhưng khi SO_2 tan vào nước tạo thành anion SO_3^{2-} thì oxy không khí dễ dàng oxy hóa nó thành ion sunfat. Thay vì oxy không khí, nếu sử dụng NO_2 thì quá trình oxy hóa SO_3^{2-} xảy ra rất nhanh và hoàn toàn. Đồng thời khi bị khử về NO, nếu có mặt của oxy không khí thì NO được oxy hóa trở lại thành NO_2 ngay lập tức. Như vậy thực chất khí nitơ oxit trong trường hợp này đóng vai trò như một chất vận chuyển oxy cho quá trình oxy hóa SO_2 thành SO_3 hay nói chính xác hơn là quá trình oxy hóa SO_3^{2-} thành SO_4^{2-}.

3.1.2.2. Cơ chế oxy hóa SO_2 của NO_2

Cơ chế oxy hóa SO_2 của NO_2 trong trường hợp này có nhiều tác giả từng giải thích theo các quan điểm khác nhau.

Quan điểm thứ nhất, người ta cho rằng với sự có mặt của NO và NO_2 sẽ xảy ra các phản ứng sau:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

$$2H_2SO_3 + NO + NO_2 + O_2 = H_2O + 2NOHSO_4 \quad \text{(nitrosylhydrosunfat)}$$

$$2NOHSO_4 + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2H_2SO_4.NO$$

$$2H_2SO_4.NO = 2H_2SO_4 + 2NO$$

Quan điểm thứ hai, người ta cho rằng bước đầu tiên là hình thành axit nitrosunfonic, sau đó axit này tiếp tục bị oxy hóa thành axit nitrosylsunfuric và cuối cùng là sự hợp nước để tạo thành axit sunfuric.

$$2SO_2 + 2H_2O + 2NO_2 = 2HONO.SO_2.OH \quad \text{(axit nitrosunfonic)}$$

$$2HONO.SO_2.OH + NO_2 = NO + H_2O + 2HO.SO_2.ONO$$

(axit nitrosylsunforic)

$$2HO.SO_2.ONO + H_2O = 2H_2SO_4 + NO_2 + NO$$

Cũng có một quan điểm đơn giản cho rằng có thể thể hiện phản ứng oxy hóa SO_2 để tạo thành axit sunfuric như là một quá trình oxy hóa ion SO_3^{2-} bằng NO_2 trong dung dịch hay trong các hạt sol nước. Mặc dầu độ tan của SO_2 trong nước kém; song khi phản ứng oxy hóa xảy ra liên tục, ion SO_3^{2-} bị chuyển hóa gần như hoàn toàn thành SO_4^{2-} thì SO_2 vẫn tiếp tục tan vào pha nước. Chỉ khi nồng độ axit sunfuric đã khá cao, nồng độ nước tự do trong dung dịch giảm xuống thì sự hòa tan của SO_2 cũng sẽ giảm theo. Khi SO_2 không còn tan được vào dung dịch nữa thì phản ứng oxy hóa cũng dừng hẳn. Điều này đã lý giải vì sao phương pháp nitrozo chỉ sản xuất được axit sunfuric với nồng độ dưới 80%. Phương trình phản ứng của quá trình xảy ra như sau:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 + NO_2 = H_2SO_4 + NO$$

Trong mọi giả thiết, NO sinh ra sẽ được oxy không khí oxy hóa ngay thành NO_2 và tiếp tục quay vòng lại oxy hóa SO_2.

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

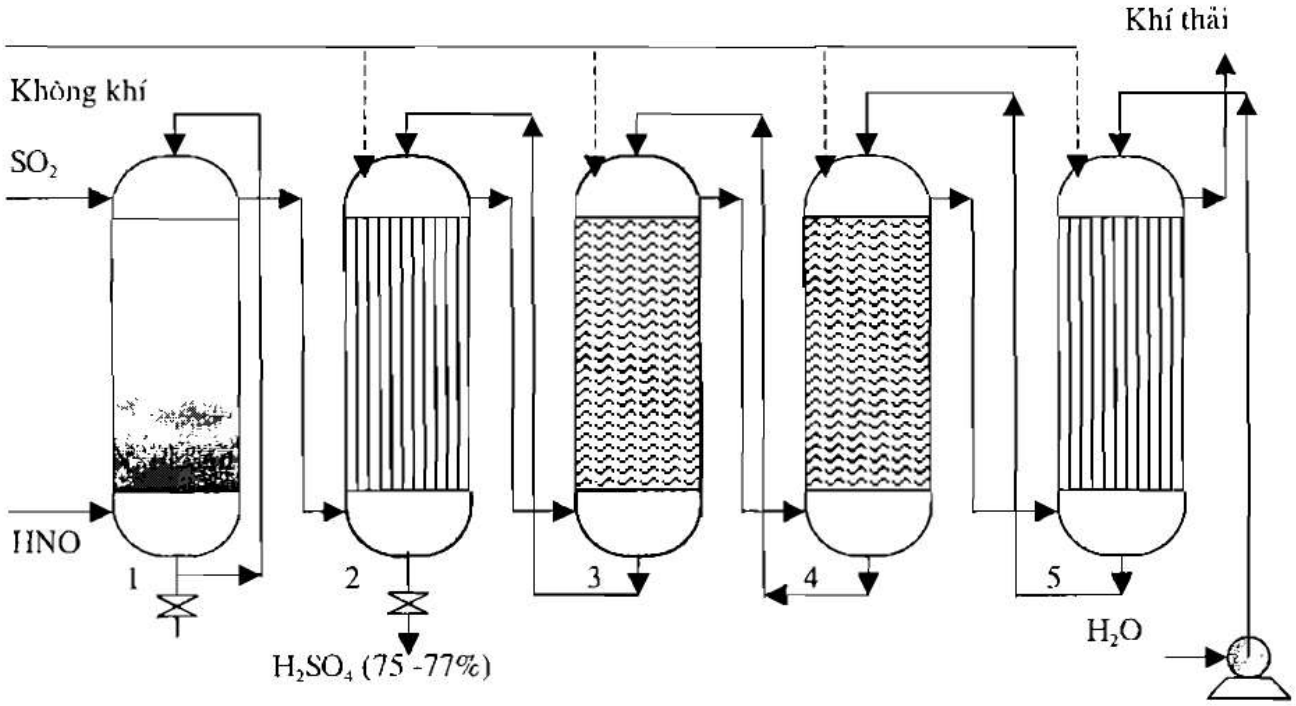
Như vậy NO ở đây đóng vai trò như là một chất xúc tác lấy oxy từ không khí để oxy hóa SO_2.

3.1.2.3. Quy trình sản xuất

Quá trình oxy hóa và hấp thụ hình thành axit sunfuric xảy ra trong một hệ thống các tháp oxy hóa - hấp thụ như trên hình 3.11.

Khí SO_2 sau khi làm sạch được dẫn vào tháp (1); ở đây luôn được bổ sung axit nitric hao hụt để giữ cân bằng cho quá trình phản ứng. Sự oxy hóa - hấp thụ và hình thành H_2SO_4 chủ yếu xảy ra ở tháp (2) và (3). Phần NO hình thành sau phản ứng được tiếp xúc hoàn hảo với oxy không khí để oxy hóa thành NO_2 và tiếp tục phản ứng ở các tháp tiếp theo. Không khí liên tục được dẫn vào tầng tiếp xúc phía trên các tháp để oxy hóa NO thành NO_2. Ở các tháp (4) và (5) phản ứng xảy ra ít mãnh liệt hơn, đồng thời các tháp này cũng đóng vai trò như là tháp đệm an toàn. Nồng độ NO và NO_2 cao nhất là ở tháp (2) và (3). Lưu lượng khí SO_2 và không khí đưa vào hệ thống được điều chỉnh tự động sao cho phản ứng chủ yếu xảy ra ở tháp (2) và (3). Nước được bổ sung liên tục vào tháp cuối (tháp 5) và axit được lấy ra liên tục ở tháp (2).

Sản xuất axit sunfuric theo phương pháp nitrozo đơn giản, chi phí cho xây dựng cơ bản ít hơn, chi phí sản xuất thấp song sản phẩm thu được có độ tinh khiết kém hơn. Điều quan trọng là giá thành rẻ mặc dù không thu được axit có nồng độ cao. Sản phẩm có nồng độ tối đa khoảng 75 - 77 % rất phù hợp cho công nghiệp sản xuất phân bón hóa học các loại.



Hình 3.11. Hệ thống tháp oxy hóa - hấp thụ sản xuất H_2SO_4 theo phương pháp nitrozo.

3.2. SẢN XUẤT AXIT NITRIC

Axit nitric là một hóa chất cơ bản quan trọng trong công nghiệp hóa chất của mọi quốc gia. Từ lâu người ta đã khẳng định rằng nếu không có axit nitric thì không có công nghiệp quốc phòng. Điều này cho đến nay vẫn hoàn toàn đúng đắn vì hầu hết các thuốc nổ thông dụng và liều

phóng đều là sản phẩm đi từ axit nitric. Trong công nghiệp, axit nitric được sản xuất ở nhiều khoảng nồng độ khác nhau. Axit nitric loãng có nồng độ từ 40 đến khoảng 60%, axit nitric đặc có nồng độ tới 98% và loại siêu đặc có chứa trên 20% NO_2 tự do. Axit nitric là chất oxy hóa mạnh, đặc biệt loại siêu đặc, nó có thể làm bốc cháy khi tiếp xúc với các chất hữu cơ. Người ta đã sử dụng loại axit này để làm liều phóng cho các tên lửa cùng với hỗn hợp các amin.

Theo độ tinh khiết, người ta chia axit nitric bán trên thị trường thành các loại khác nhau: (1) axit nitric công nghiệp là loại có độ tinh khiết kém nhất và nồng độ thông thường là 58 đến 60% và 72%; (2) axit nitric sạch (ký hiệu là P); (3) các loại axit nitric tinh khiết cao và đặc biệt đều có các bảng quy định về thành phần và hàm lượng các tạp chất đi kèm; các loại axit này có các mác như: P.A. (tinh khiết dùng cho phân tích), P.C. (tinh khiết hóa học), P.S. (tinh khiết dùng cho các phép đo quang phổ)...

Ngoài các tính chất khác của axit nitric ra thì trong sản xuất và bảo quản hóa chất này cần lưu ý rằng HNO_3 rất dễ phân hủy ra NO_2 ở nhiệt độ cao hoặc dưới tác dụng của ánh sáng theo phản ứng:

$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2$$

Để đáp ứng nhu cầu sản phẩm về nồng độ và độ tinh khiết, người ta có các phương pháp sản xuất phù hợp.

3.2.1. Sản xuất khí nitơ monooxit và nitơ đioxit

Nitơ oxit được sản xuất bằng con đường oxy hóa amoniac với sự có mặt của chất xúc tác là platin hoặc hợp kim platin với rhodi, iridi hay paladi. Quá trình oxy hóa sản xuất NO_2 xảy ra theo các bước: (1) oxy hóa có xúc tác amoniac ở nhiệt độ cao bằng oxy không khí để tạo ra nitơ monoxyt (NO) và (2) tiếp tục oxy hoá NO thành nitơ đioxit (NO_2) cũng bằng oxy không khí.

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O - 907\ kJ \qquad (1)$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2 - 112\ kJ \qquad (2)$$

Trong quá trình oxy hóa amoniac, tùy thuộc vào điều kiện phản ứng mà sản phẩm hình thành chủ yếu là NO, N_2O hay N_2. Nếu không có mặt của chất xúc tác, phản ứng sẽ tạo ra N_2 là chủ yếu.

Nếu có mặt chất xúc tác, phản ứng chủ yếu sẽ xảy ra theo phương trình (1); cần các phản ứng phụ sau không tạo ra NO:

$$4NH_3 + 4O_2 = 2N_2O + 6H_2O + 1105\ kJ \quad (3)$$

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O + 1270\ kJ \quad (4)$$

$$4NH_3 + 6NO = 5N_2 + 6H_2O + 1809\ kJ \quad (5)$$

Sự hình thành N_2O và N_2 không có lợi cho việc sản xuất NO_2 vì N_2 và N_2O không có khả năng oxy hóa thành NO_2 ở điều kiện thường bằng oxy không khí.

Cơ chế của phản ứng (1) có nhiều tác giả lý giải theo nhiều cách khác nhau tùy thuộc vào quan điểm cho rằng các sản phẩm trung gian là imit, diimit, amit, nitrozyl hay hydroxylamin. Tuy nhiên cơ chế cho rằng sản phẩm trung gian được tạo ra là hydroxylamin được thừa nhận nhiều hơn cả và cũng sát với thực tế nhất. Theo cơ chế này thì khi có mặt của xúc tác, các phản ứng chính chiếm khoảng 97% sẽ xảy ra như sau:

$$2NH_3 + O_2 = 2NH_2OH$$

$$NH_2OH + O_2 = HNO_2 + H_2O$$

$$4HNO_2 = 4NO + 2H_2O + O_2$$

Đồng thời các phản ứng phụ chiếm khoảng 3% cũng xảy ra:

$$NH_2OH + HNO_2 = N_2O + 2H_2O$$

$$HNO_2 + NH_3 = N_2 + 2H_2O$$

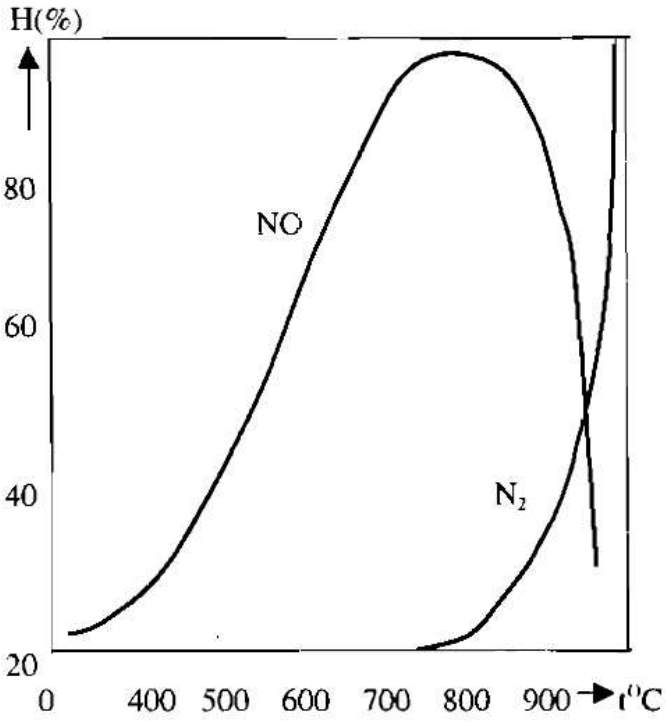
Nếu không có sự tham gia của xúc tác thì còn có các phản ứng phân hủy khác xảy ra như sau:

$$2NO = N_2 + O_2$$

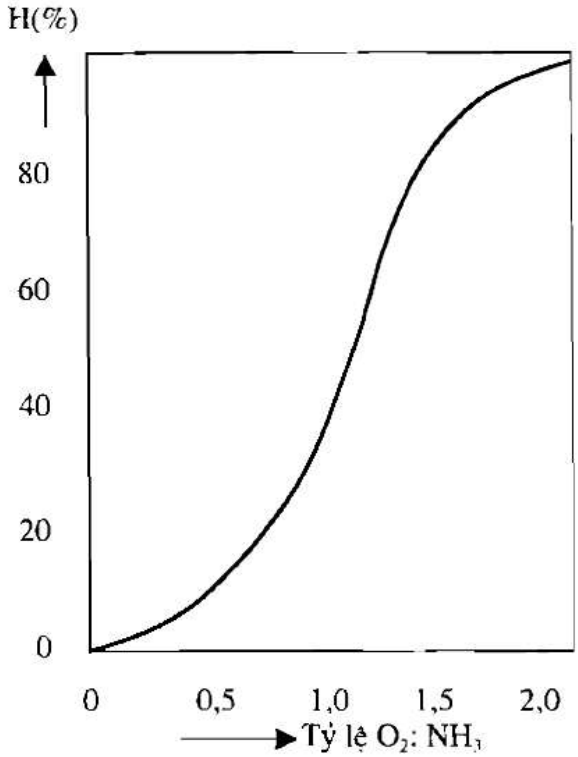
$$2NH_3 = N_2 + 3H_2$$

Mặt khác nhiệt độ cũng ảnh hưởng rất lớn tới kết quả của quá trình oxy hóa. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ, người ta thu được giản đồ trên hình 3.12.

Nhìn trên giản đồ ta thấy rõ ràng rằng khi nhiệt độ trong tháp phản ứng lên tới trên 300°C thì phản ứng xúc tác tạo ra NO bắt đầu xảy ra. Nhiệt độ càng tăng thì hiệu suất của phản ứng (1) càng tăng và đạt cực đại ở nhiệt độ xung quanh 800°C; nhưng khi nhiệt độ lên trên 800°C bắt đầu xảy ra phản ứng phân hủy NO tạo N_2. Đồng thời ta cũng thấy phản ứng phân hủy NH_3 tạo thành N_2 cũng bắt đầu xảy ra khi nhiệt độ lên tới trên 700°C và tăng rất nhanh khi nhiệt độ tiến tới 1000°C; tại đây hiệu suất của phản ứng tạo NO từ NH_3 cũng giảm xuống tới không. Hiệu suất tạo thành NO của cả quá trình đạt cao nhất trong khoảng nhiệt độ từ 700 đến 800°C.



Hình 3.12. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình chuyển hóa NH_3.

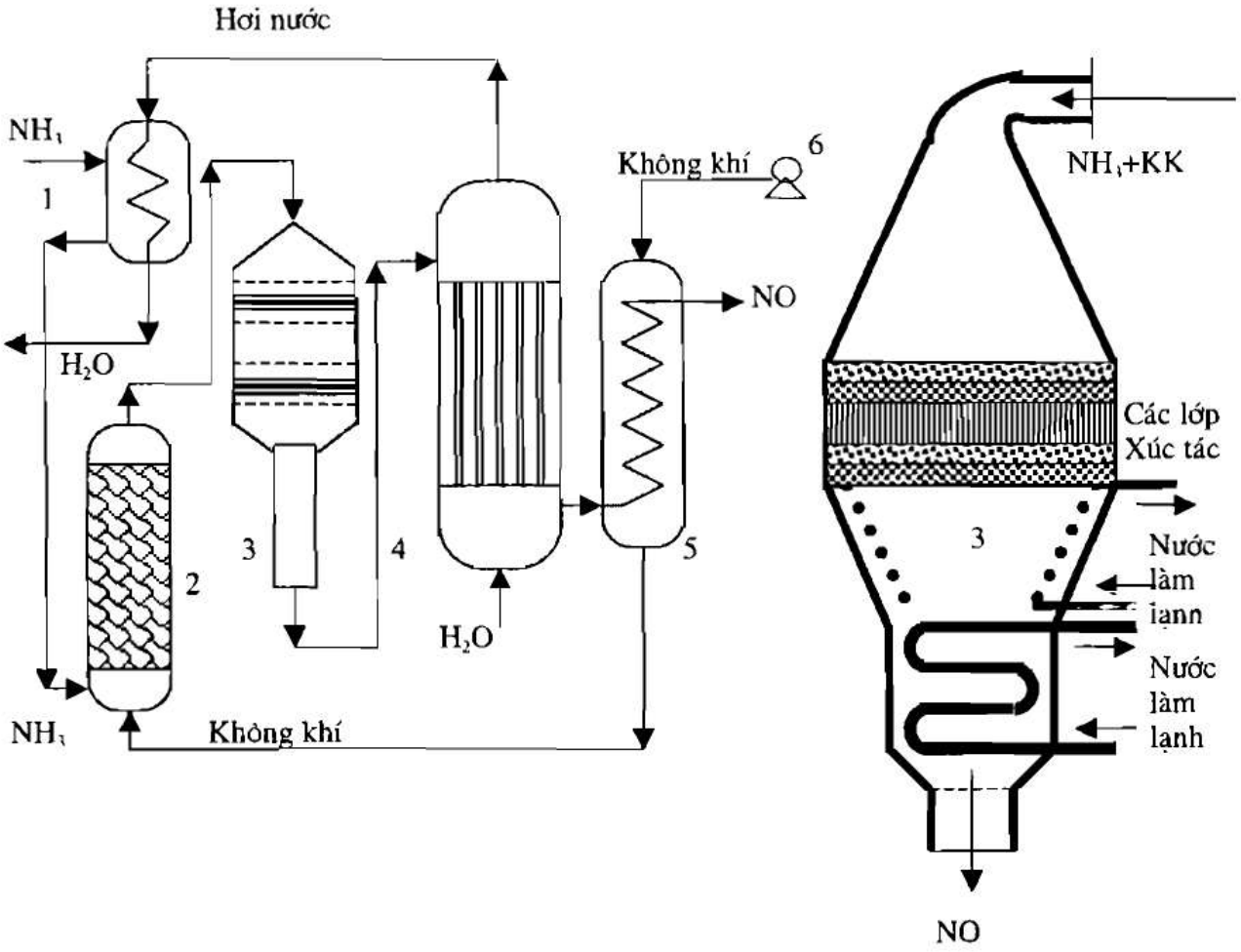


Hình 3.13. Ảnh hưởng của tỷ lệ O_2: NH_3 đến hiệu suất tạo NO.

Mặt khác đây là phản ứng giữa các chất khí cho nên khi áp suất tăng sẽ có lợi cho sự tạo thành NO. Song thực tế cho thấy, nếu áp suất càng cao thì tổn hao xúc tác càng lớn; mà tỷ trọng giá thành của sản phẩm rơi vào xúc tác khá cao. Chính vì vậy mà người ta không tiến hành phản ứng ở áp suất quá cao.

Hiệu suất chuyển hóa của NH_3 còn phụ thuộc vào tỷ lệ mol của O_2 và NH_3. Nếu theo đúng tỷ lượng, thực tế cho thấy hiệu suất chuyển hóa chỉ đạt 65%. Muốn đạt hiệu suất chuyển hóa xấp xỉ 100% thì kinh nghiệm chỉ ra rằng tỷ lệ oxy và amoniac phải đạt từ 1,7 đến 2,0 chứ không phải là 1,25 (như trên hình 3.13). Cũng cần phải lưu ý rằng giới hạn nổ của hỗn hợp amoniac trong không khí nằm trong khoảng từ 15,5 đến 27,5% thể tích và giới hạn này được mở rộng khi áp suất tăng và thu hẹp lại khi có mặt của hơi nước. Trong quá trình chuyển hóa NH_3 thành NO cũng nên lưu ý là còn có quá trình oxy hóa NO thành NO_2 nữa.

Quá trình chuyển hóa NO thành NO_2 là một phản ứng toả nhiệt rất mạnh; do đó muốn phản ứng chuyển dịch hoàn toàn về phía tạo thành NO_2 thì NO từ tháp tổng hợp đi ra phải được hạ nhiệt độ xuống khoảng 150°C và cấp oxy đầy đủ. Sơ đồ công nghệ sản xuất NO được mô tả như trên hình 3.14.



Hình 3.14. Sơ đồ công nghệ sản xuất khí NO:

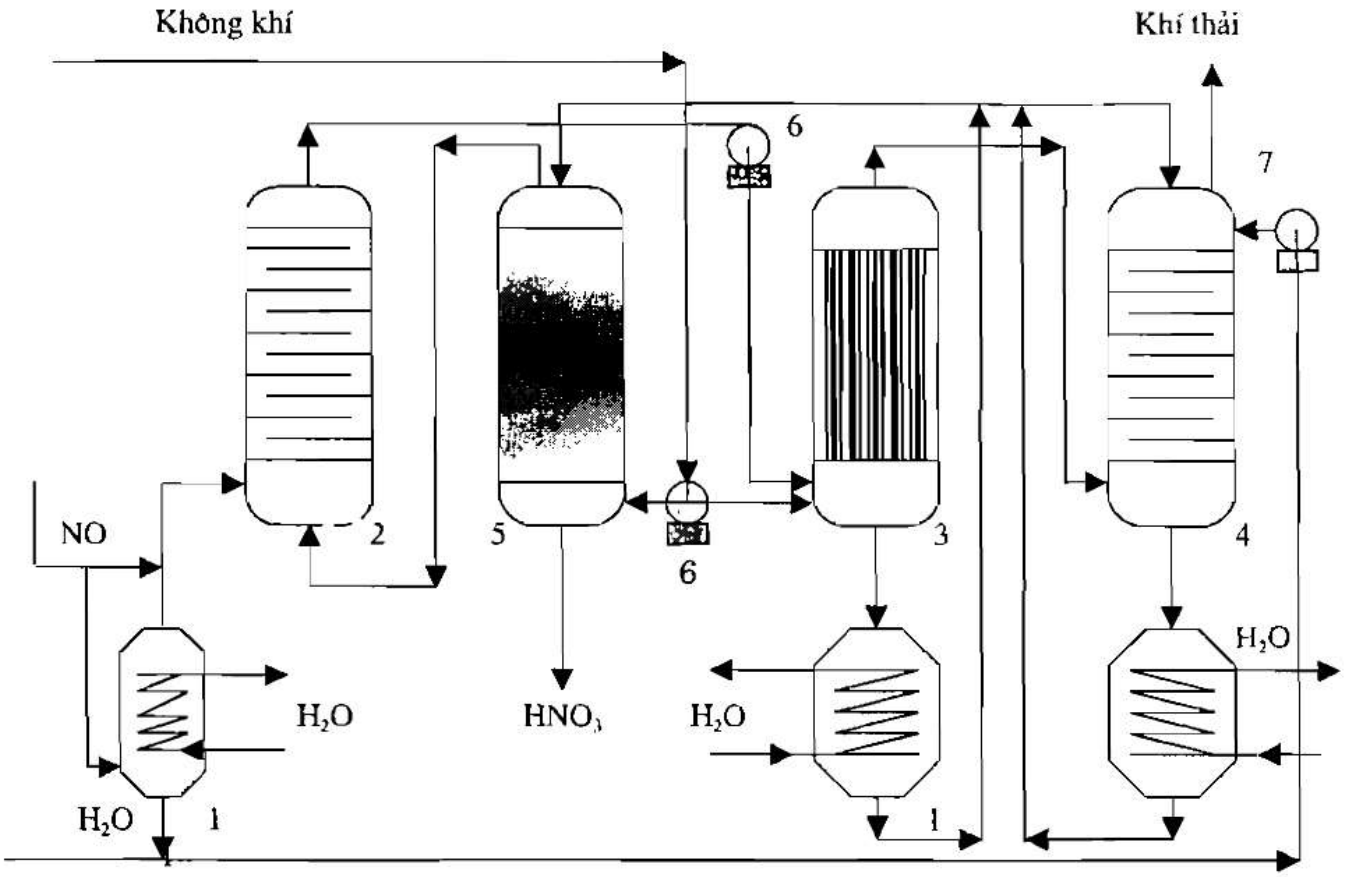
1.tháp hóa hơi amoniac; 2. tháp trộn khí; 3.tháp phản ứng có xúc tác;

4.tháp trao đổi nhiệt; 5.hệ thống trao đổi nhiệt; 6.bơm nén khí.

Theo như sơ đồ công nghệ này, amoniac đã được chuyển về dạng khí và cùng với không khí được đưa vào tháp trộn (2) để tạo thể khí đồng nhất trước khi đi vào tháp phản ứng có xúc tác. Theo tính toán, với nồng độ amoniac khoảng 10% thể tích trong không khí thì nhiệt phản ứng toả ra không đủ để duy trì nhiệt độ cho phản ứng; cho nên cả amoniac và không khí trước tiên đều phải được qua trao đổi nhiệt với các khí sản phẩm tại các tháp trao đổi (1) và (5) để đạt tới nhiệt độ thích hợp. Hỗn hợp khí đồng nhất tiếp tục được dẫn vào tháp phản ứng có xúc tác (3). Tại đây nhiệt độ có thể lên tới 900°C. Để ngăn cản phản ứng tạo nitơ tới mức thấp nhất, người ta thường giảm thời gian lưu của khí trên lớp xúc tác xuống thấp nhất có thể được (khoảng 2.10^{-4} giây). Lớp xúc tác là lưới hợp kim Pt với rhodi (Rh chiếm khoảng từ 5 đến 7%).

Khí ra khỏi tháp phản ứng thường có nhiệt độ khoảng 850°C sẽ được dẫn qua tháp trao đổi nhiệt sinh hơi nước (4) để cấp nhiệt cho tháp (1) và các công đoạn khác cần nhiệt. Sau đó sản phẩm được tiếp tục dẫn qua hệ thống trao đổi nhiệt (5) với không khí, sao cho khi ra khỏi dây chuyền phản ứng khí sản phẩm có nhiệt độ dưới 300°C. Hỗn hợp khí sản phẩm cuối cùng được dẫn sang hệ thống oxy hóa - hấp thụ sản xuất axit nitric.

3.2.2. Phương pháp sản xuất axit nitric loãng



Hình 3.15. Sơ đồ công nghệ sản xuất axit nitric:
1. hệ thống trao đổi nhiệt; 2. tháp oxy hóa NO;3. tháp oxy hóa - hấp thụ;
4. tháp hấp thụ phụ; 5. tháp thổi không khí; 6. bơm nén khí chịu ăn mòn;
7. bơm nước cấp cho phản ứng trong quá trình hấp thụ.

Axit nitric được sản xuất hầu hết là đi từ NO_2 (sản phẩm của quá trình oxy hóa xúc tác amoniac). Tuỳ thuộc vào trình độ khoa học kỹ thuật và việc giữ bản quyền của các nước mà quá trình sản xuất axit nitric có những sự khác nhau. Tựu trung lại, dựa vào điều kiện sản xuất người ta có thể chia thành ba nhóm:

1. Sản xuất axit nitric ở áp suất thường.

2. Sản xuất axit nitric ở áp suất cao.

3. Sản xuất axit nitric theo phương pháp tổ hợp của hai phương pháp trên.

Nhưng nhìn chung phương pháp sản xuất ở áp suất thường hoặc cao hơn một chút là phổ biến nhất; vì áp suất làm việc càng cao thì tiêu tốn xúc tác càng lớn mà tỷ trọng giá thành rơi vào xúc tác là một trong những vấn đề được quan tâm nhất. Có thể tham khảo một số thông số tiêu biểu của ba phương pháp sản xuất axit nitric ở bảng 3.1.

Sơ đồ công nghệ sản xuất axit nitric loãng được mô tả trên hình 3.15.

Theo sơ đồ này thì sản phẩm khí NO từ dây chuyền oxy hóa amoniac tiếp tục được làm nguội tại thiết bị trao đổi nhiệt (1) để nhiệt độ xuống khoảng 150°C và dẫn vào tháp oxy hóa (2). Tại đây NO được oxy hóa lên NO_2 bằng oxy không khí rồi được dẫn vào tháp oxy hóa - hấp thụ (3) để tạo thành axit chủ yếu ở đây và sau đó phản ứng nốt tại tháp hấp thụ (4). Sản phẩm axit từ các tháp hấp thụ ra đều được qua hệ thống trao đổi nhiệt để hạ nhiệt độ nhằm tăng khả năng hợp nước của NO_2. Axit nguội được dẫn tiếp qua tháp thổi gió (5) để đuổi hết NO_2 tự do, làm trắng sản phẩm. Sản phẩm cuối cùng được lấy ra từ cuối tháp (5). Nước phản ứng được cấp vào phía trên của tháp hấp thụ (4) bằng bơm định lượng (7).

Bằng công nghệ này sản phẩm axit sản xuất được thông thường có nồng độ khoảng 48 đến 50%. Muốn có sản phẩm nồng độ cao hơn, người ta phải thêm một công đoạn nữa là làm lạnh sản phẩm axit loãng rồi nén thêm NO_2 hoặc phải sản xuất theo phương pháp khác.

Bảng 3.1. **Một số chỉ tiêu quan trọng trong sản xuất axit nitric loãng**

Phương pháp	Chỉ tiêu vật chất tiêu tốn tính trên 01 tấn sản phẩm					
	Amoniac (tấn)	Xúc tác Pt (g)	Điện (kWh)	Hơi nước (tấn)	Nước (m^3)	Nồng độ SP (%)
SX ở áp suất thường	0,295	0,05	85	0,1	125	48 - 50
SX ở áp suất tới 0,8 MPa	0,295	0,25	351	0,53	183	58 - 60
SX theo phương pháp tổ hợp	0,295	0,05	353	0,1	183	58 - 60

3.2.3. Phương pháp sản xuất axit nitric đặc

Axit nitric đặc thường được sản xuất theo hai phương pháp: (1) chưng cất axit loãng với sự có mặt của các chất háo nước như axit sunfuric đặc, muối sunfat khan... và (2) oxy hóa - hấp thụ dinitơtetraoxit (N_2O_4) bằng oxy và nước ở áp suất cao.

3.2.3.1. Phương pháp cô đặc và chưng cất

Hệ HNO_3 - H_2O có hỗn hợp đẳng phí ở nồng độ 68,4% HNO_3, vì vậy bằng phương pháp chưng cất thông thường không thể điều chế được axit nitric có nồng độ cao hơn 68,4% từ axit loãng. Vì vậy muốn điều chế axit nitric đặc hơn bằng phương pháp này, người ta phải qua các công đoạn sau:

+ Cô đặc axit loãng 40 - 50% tới 60 - 65%.

+ Chưng cất axit 60 - 65% trong sự có mặt của chất háo nước để thu được axit đậm đặc theo yêu cầu.

+ Tái sinh chất háo nước bằng cách cho bay hơi nước ở nhiệt độ cao.

3.2.3.2. Phương pháp điều chế trực tiếp

Đây là phương pháp thường để điều chế axit nitric đặc và siêu đặc, có nồng độ NO_2 tự do cao. Phương pháp này dựa trên phản ứng giữa dinitơtetraoxit lỏng với oxy và hấp thụ ngay vào nước dưới áp suất cao. Phản ứng tổng quát có thể viết như sau:

$$2N_2O_4 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3 + 78,6\ kJ$$

Phương pháp này cũng đi từ nguyên liệu đầu là khí NO_2 và tiến hành theo các bước sau:

+ NO từ tháp oxy hóa amoniac được làm nguội và tách hết hơi nước dư.

+ Oxy hóa NO thành NO_2 bằng oxy không khí .

+ Hấp thụ NO_2 bằng axit nitric đặc ở áp suất cao (tới đây cũng đã có thể thu được axit nitric có nồng độ tới 98 - 99%).

+ Tinh cất thu NO_2 tinh khiết từ axit 98%, làm lạnh và ngưng tụ NO_2 thành N_2O_4 lỏng.

+ Cho N_2O_4 phản ứng với H_2O và oxy tinh khiết ở áp suất cao và làm lạnh tốt. Sau công đoạn này ta có thể thu được axit nitric siêu đặc.

3.3. SẢN XUẤT AXIT CLOHYDRIC

Axit clohydric là dung dịch khí HCl tan trong nước. Độ tan của khí HCl trong nước phụ thuộc vào nhiệt độ dung dịch (tham khảo trên bảng 3.2). Hệ HCl - H_2O có điểm đẳng phí ở nồng độ 20,24% HCl.

Bảng 3.2. **Độ tan của HCl trong nước theo nhiệt độ**

Nhiệt độ (°C)	0	15	30	45	60
Nồng độ HCl tối đa (%)	45,15	42,70	40,23	38,08	35,94

Trong thực tế người ta thường sản xuất axit clohydric có nồng độ trong khoảng từ 30 đến 35% và axit HCl được gọi là axit loãng khi nó có nồng độ dưới 20%; ngược lại gọi là đặc khi nồng độ trên 20%. Khi khí HCl hoà tan trong nước sẽ toả ra một nhiệt lượng là 17,4 kcal/mol. Chính vì vậy mà người ta luôn luôn phải làm lạnh trong quá trình hấp thụ sản xuất axit clohydric.

3.3.1. Sản xuất khí hydroclorua (HCl)

Hydroclorua là chất khí không màu, nặng hơn không khí (so với oxy bằng 1,147, tỷ trọng 1,693 gam/lít). Khí HCl được sử dụng nhiều trong công nghiệp như sản xuất nhựa PVC, sản xuất các cơ clo từ các hợp chất không no...

Có nhiều phương pháp sản xuất khí HCl đến nay còn được sử dụng trong phòng thí nghiệm cũng như trong công nghiệp. Chúng ta có thể dẫn ra ba phương pháp chính là (1) chưng cất từ clorua kim loại kiềm với axit sunfuric, (2) nhiệt phân clorua kim loại và (3) tổng hợp trực tiếp từ clo và hydro nguyên tố.

3.3.1.1. Phương pháp chưng cất từ clorua kim loại với axit sunfuric

Đây là phương pháp cổ điển để sản xuất khí HCl; đến nay đôi khi vẫn còn được sử dụng để điều chế HCl tinh khiết trong phòng thí nghiệm.

Thí dụ khi cho NaCl tiếp xúc với axit sunfuric đặc, ngay ở nhiệt độ thường khí HCl đã được tạo thành bay ra từ hỗn hợp và hình thành muối axit $NaHSO_4$. Khi nhiệt độ lên tới khoảng 300°C thì phản ứng này xảy ra hoàn toàn.

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

Nâng nhiệt độ tới khoảng 600°C thì HCl lại tiếp tục được tạo ra do $NaHSO_4$ phản ứng với NaCl. Phản ứng này kết thúc ở nhiệt độ khoảng 800°C.

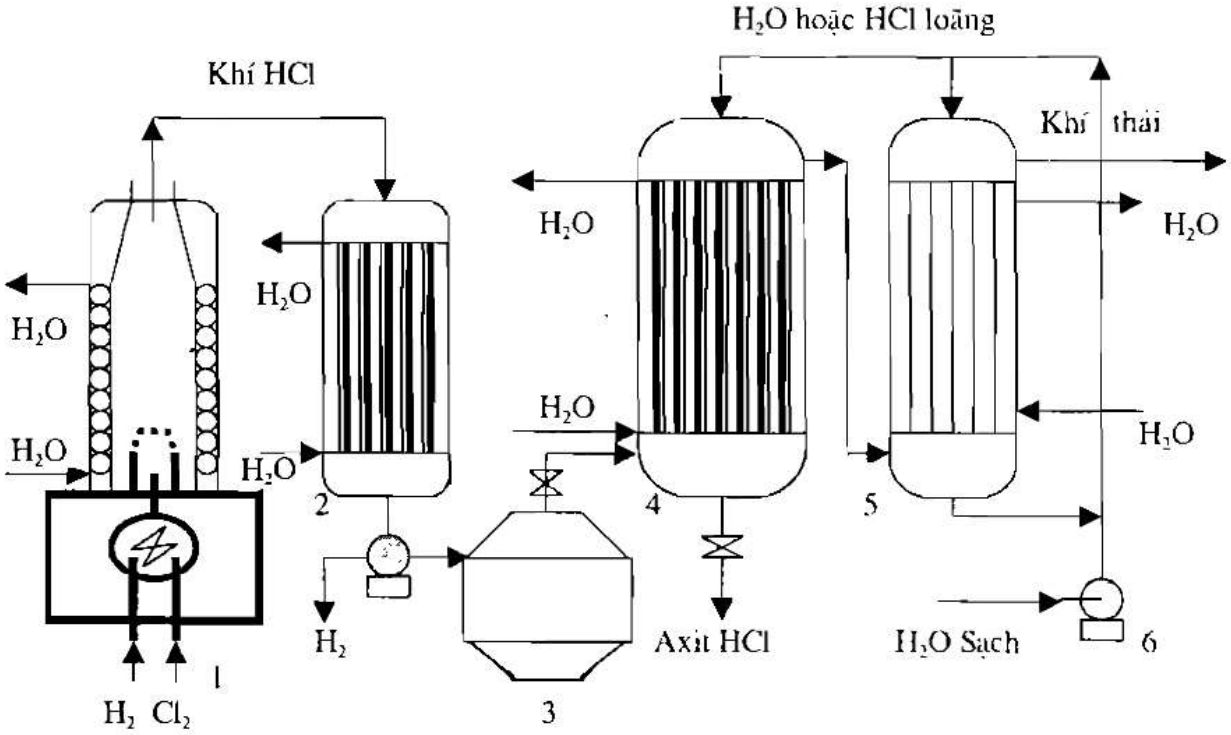
$$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$$

Ngày nay phương pháp này không có ý nghĩa lớn trong kỹ thuật.

3.3.1.2. Phương pháp phân hủy nhiệt các muối clorua

Phương pháp phân hủy nhiệt rất tốn kém về nhiên liệu cũng như nguyên liệu đầu. Đây chỉ mang tính chất về nguyên lý. Trong thực tế phương pháp này hầu như không được ứng dụng, trừ khi khí HCl được sinh ra như là sản phẩm phụ của một quá trình phân hủy trong các sản xuất khác.

3.3.1.3. Phương pháp tổng hợp trực tiếp từ clo và hydro nguyên tố



Hình 3.16. Sơ đồ công nghệ sản xuất axit clohydric:
1. tháp đốt sản xuất khí HCl; 2. tháp trao đổi nhiệt; 3. téc chứa khí nén HCl;
4. tháp hấp thụ chính; 5. tháp hấp thu phụ; 6. bơm cấp nước sạch.

Hiện nay phương pháp tổng hợp được ứng dụng như là phương pháp chủ yếu để sản xuất khí hydroclorua cũng như axit clohydric. HCl được hình thành sau phản ứng đốt hydro trong dòng clo nguyên tố.

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 180\ kJ$$

Quá trình đốt hydro và clo được tiến hành trong lò thạch anh kiểu đứng như trên hình 3.16. và được làm lạnh bằng nước để sao cho nhiệt độ trong lò phản ứng chỉ nằm trong khoảng 600 ÷ 700°C.

Đây là phản ứng oxy hóa rất mãnh liệt; nếu trộn hydro và clo theo tỷ lượng trong một thể tích đủ lớn sẽ gây nổ. Chính vì vậy mà H_2 và Cl_2 được dẫn bằng hai đường riêng biệt vào một buồng trộn nhỏ ngay trước vòi đốt và luôn luôn giữ lượng dư hydro khoảng 2%. Ngọn lửa H_2 và Cl_2 cháy trong lò tạo ra khí HCl và một lượng nhiệt rất lớn. Hệ thống làm lạnh bằng nước được bố trí xung quanh thành bên trong của lò để giữ không cho nhiệt độ vượt quá 700°C.

Khí HCl khô từ cửa lò đốt được làm nguội bằng cách cho trao đổi nhiệt trong tháp (2) và nén hóa lỏng dưới áp suất cao trong các téc bằng thép để đưa đi sử dụng vào việc khác hoặc cho hấp thụ vào trong nước để thu axit HCl.

3.3.2. Sơ đồ công nghệ sản xuất axit clohidric

Sơ đồ sản xuất axit clohydric được minh hoạ trên hình 2.14.

Quá trình hấp thụ tạo axit có thể tóm tắt như sau: Khí HCl từ bơm / téc (3) qua van chiết lưu được đưa theo hướng từ dưới lên vào tháp hấp thụ đệm (4) có trang bị hệ thống làm lạnh bằng nước; sau đó khí dư được dẫn tiếp sang tháp hấp thụ (5) để hấp thụ triệt để. Tại tháp (5) nước sạch được phun từ trên xuống. Dung dịch axit loãng từ tháp (5) đi ra có thể quay vòng trở lại hoặc dẫn sang tháp (4) cũng phun từ trên xuống để bão hòa HCl. Sản phẩm axit được lấy ra từ cuối tháp (4) thường có nồng độ 30 - 35%.

3.4. SẢN XUẤT AXIT PHOTPHORIC

Axit photphoric thông thường chúng ta thường gọi là axit tri- hydrophotphoric hay ortophotphoric - H_3PO_4. Axit photphoric tinh khiết có thể kết tinh dưới dạng các tinh thể rắn, không ngậm nước có tỷ trọng là 1,88 và điểm nóng chảy là 43,2°C , tự chảy rữa trong không khí ẩm. Trong thực tế, bằng cách cô để làm đặc axit photphoric, người ta thường thu được dung dịch đến 98%. Sản phẩm axit này thường không màu, sánh như xirô, có tỷ trọng khoảng 1,84 ở 20°C. H_3PO_4 tan trong nước với bất kỳ tỷ lệ nào.

Ion photphat trong axit photphoric dễ trùng ngưng tạo thành các dime (pyrophotphoric), hay các polime cao hơn. Ở dạng muối photphat, người ta đã tìm thấy các mạch poliphotphat có tổng nguyên tử photpho từ 16 đến 90.

Axit photphoric được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp, đặc biệt là trong công nghệ gia công, bảo vệ bề mặt kim loại và sản xuất phân bón. Axit photphoric hiện nay được sản xuất chủ yếu bằng hai phương pháp: (1) Phương pháp trao đổi (thông qua phản ứng trao đổi giữa quặng photphat và axit mạnh, chủ yếu là axit sunfuric), (2) Phương pháp nhiệt (đốt photpho và đồng thời hợp nước). Mỗi phương pháp đều có những ưu và nhược điểm tuỳ thuộc vào mục đích

sử dụng sản phẩm của nó. Trên thị trường tồn tại các loại axit photphoric công nghiệp khác nhau, theo quy định, tên các loại axit photphoric được quy ước kèm theo một số thông số kỹ thuật cần thiết như trên bảng 3.3.

Bảng 3.3. **Một số loại axit photphoric thông dụng trên thị trường**

Loại axit	Tỷ trọng (kg/l)	Nồng độ (%)	Nồng độ (mol/lit)	Hàm lượng (% P_2O_5)
AXIT SẢN XUẤT THEO PHƯƠNG PHÁP NHIỆT				
Thường	1,335	50	6,82	36,2
	1,572	75	12,02	54,3
	1,682	85	14,56	61,6
Đậm đặc	1,870	100	19,08	72,4
Siêu đậm đặc	1,920 *	105	20,57	76,0
AXIT SẢN XUẤT THEO PHƯƠNG PHÁP TRAO ĐỔI				
Thô, loãng	1,32 - 1,34	38 - 44	5,1 - 6,0	27 - 32
Thô sau khi cô	1,56 - 1,71	69 - 76	11,0 - 13,3	50 - 55
Thương phẩm	1,70 - 1,78	72 -77	12,5 - 14,0	52 - 56
Đặc	1,95 - 2,05 *	94 - 98	18,0 - 20,0	68 - 71

* Đo ở nhiệt độ 27°C

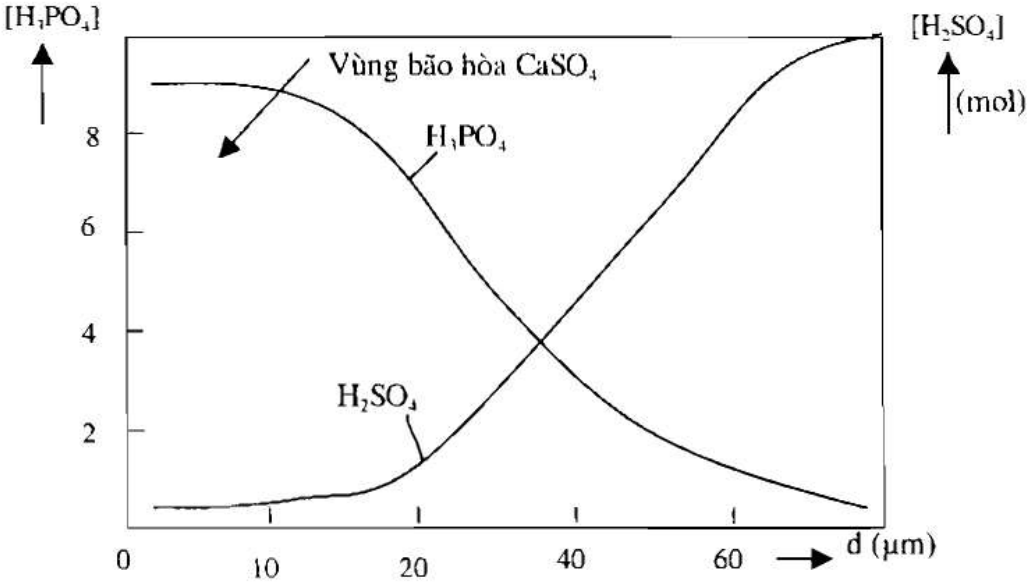
3.4.1. Nguyên liệu

Nguyên liệu gốc để sản xuất axit photphoric là các quặng photphat như apatit - $Ca_5(PO_4)_3X$ (X có thể là halogenua, OH^-), photphorit - $Ca_3(PO_4)_2$ hoặc than xương có chứa nhiều photphat. Nước ta có một mỏ flo-apatit rất lớn ở Lào Cai có thể cung cấp nguyên liệu cho Nhà máy supephotphat Lâm Thao và các nhà máy sản xuất phân lân khác hoạt động hàng vài chục năm. Mỏ này đang được khai thác một cách hữu hiệu.

Nguyên liệu thứ cấp là photpho nguyên tố. Photpho nguyên tố là sản phẩm nhiệt khử từ các khoáng chứa photpho nói trên. Đây là loại nguyên liệu tốt nhất để sản xuất axit photphoric chất lượng cao.

3.4.2. Sản xuất axit photphoric bằng phương pháp trao đổi

Các loại quặng thường sử dụng trong công nghệ này là photphorit và aptit. Các quặng nói trên đều chứa photpho dưới dạng canxi photphat. Chính vì vậy mà khi trao đổi với axit sunfuric ta dễ dàng thu được axit photphoric vì canxi sunfat hình thành sau phản ứng là chất ít tan trong nước cho nên dễ tách ra khỏi dung dịch.



Hình 3.17. Gradien nồng độ trên bề mat hạt quạng khi không khuấy trộn.

Quá trình trao đổi giữa quặng photphorit hay apatit và axit sunfuric xảy ra theo các phản ứng tương ứng sau:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightleftharpoons 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 \rightleftharpoons 5CaSO_4 + 3H_3PO_4 + HF$$

Đây là phản ứng dị thể xảy ra trên bề mặt của các hạt quặng photphat chuyển hóa canxi photphat hầu như không tan trong nước sang canxi sunfat ít tan và axit photphoric. Khi axit sunfuric tiếp xúc với bề mặt hạt quặng, phản ứng trao đổi bắt đầu xảy ra. Trong điều kiện không có khuấy trộn thì chỉ sau một khoảng thời gian rất ngắn, trên bề mặt hạt quặng sẽ xuất hiện dung dịch bão hòa của canxi sunfat, ngăn cản H_2SO_4 tiếp tục khuếch tán vào bề mặt quặng và H_3PO_4 khuếch tán từ phía bề mặt hạt quặng ra ngoài. Khi phản ứng trao đổi ngừng lại, khu vực xảy ra phản ứng sẽ dần nguội đi và bắt đầu xuất hiện sự kết tinh của $CaSO_4$. Ngay sau đó $CaSO_4$ sẽ bao bọc lấy toàn bộ hạt quặng. $CaSO_4$ kết tinh dưới hai dạng thù hình. Dạng ngậm hai phân tử nước xuất hiện trong điều kiện dung dịch bão hòa ở nhiệt độ thấp hơn và tạo thành những tinh thể

hình kim lớn hơn. Dạng ngậm 0,5 phân tử nước là những tinh thể nhỏ, mịn thường hình thành từ dung dịch quá bão hòa và ở nhiệt độ cao hơn. Dạng tinh thể lớn hình kim sẽ làm cho lớp $CaSO_4$ bọc xung quanh hạt quặng có những lỗ hổng tạo điều kiện cho quá trình khuếch tán của các phân tử axit vẫn tiếp tục xảy ra; còn dạng ngậm 0,5 phân tử nước sẽ tạo thành một lớp vỏ đặc khít ngăn chặn hầu như hoàn toàn các quá trình khuếch tán qua lại. Để tránh những hiện tượng bất lợi như đã trình bày ở trên và tăng cường hiệu suất của phản ứng trao đổi, người ta thường phải khuấy trộn hỗn hợp liên tục và tránh không sử dụng dung dịch axit sunfuric quá đặc.

Mặt khác đây là phản ứng dị thể do đó muốn tăng hiệu quả đòi hỏi diện tích tiếp xúc lớn (cỡ hạt của nguyên liệu photphat phải nhỏ). Do sử dụng dung dịch axit sunfuric loãng để đảm bảo hiệu suất chuyển hóa sẽ cao nên sản phẩm axit photphoric thu được sẽ loãng; muốn có axit thương phẩm thì phải tốn năng lượng để cô đặc. Vì thế trong công nghệ sản xuất axit photphoric theo phương pháp trao đổi này, người ta phải lựa chọn các thông số kỹ thuật phù hợp, đặc biệt là nhiệt độ và nồng độ axit; kể cả dạng sản phẩm canxi sunfat hình thành sao cho tách được một cách dễ dàng nhất ra khỏi dung dịch và hiệu quả kinh tế đạt được cao nhất. Sơ đồ công nghệ sản xuất axit photphoric theo phương pháp trao đổi được mô tả như trên hình 3.18.

Axit sunfuric sử dụng trong công nghệ này thường có nồng độ từ 60 đến 80 %. Các công đoạn chính là (1) phân hủy quặng photphat (thực chất đây là quá trình thực hiện phản ứng trao đổi), (2) lọc, rửa tách axit photphoric ra khỏi bã (gồm canxi sunfat và các tạp chất ít tan khác của silic, nhôm, sắt, magie, acsen...) và (3) cô đặc thành thương phẩm.

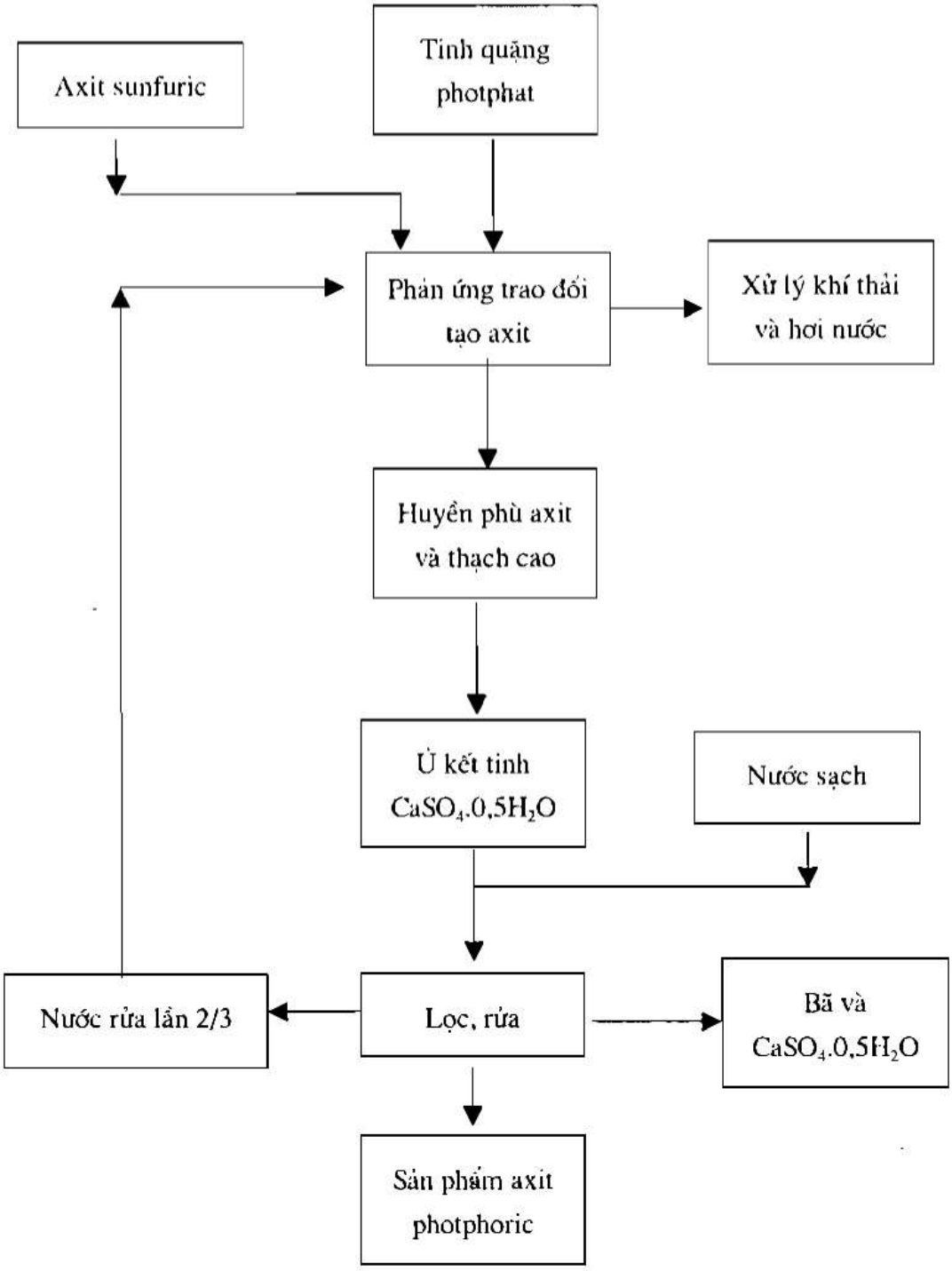
Sản phẩm axit thu được thường có nồng độ từ 40 đến 50 % (nếu lọc gạn thì chỉ thu được axit có nồng độ khoảng 30%) và chứa nhiều tạp chất. Một vài thông số về chất lượng của sản phẩm axit photphoric sản xuất theo công nghệ này được liệt kê trên bảng 3.4.

Bảng 3.4. **Thành phần chủ yếu của axit photphoric trao đổi (tính theo phần trăm trong dung dịch)**

Nồng độ axit	Hàm lượng axit sunfuric	Hàm lượng HF quy ra F	Cặn không tan	Các tạp chất khác
40 - 50	1,0 - 6,5	0,4 - 1,6	2,5 - 5,0	0,3 - 4,3

Nếu sử dụng làm phân bón thì sản phẩm axit hầu như không cần phải xử lý gì tiếp theo ngoài việc cô đặc để đạt nồng độ yêu cầu. Trong bã thải sau rửa, rửa gạn hay lọc rửa, vẫn luôn luôn còn chứa một lượng axit photphoric khoảng từ 0,7 đến 1,5 %. Sản phẩm phụ từ công nghệ

này là thạch cao và đặc biệt nếu nguyên liệu đầu là apatit thì còn thu được một lượng không nhỏ axit flohydric hoặc muối natri hexaflorosilicat (Na_2SiF_6).

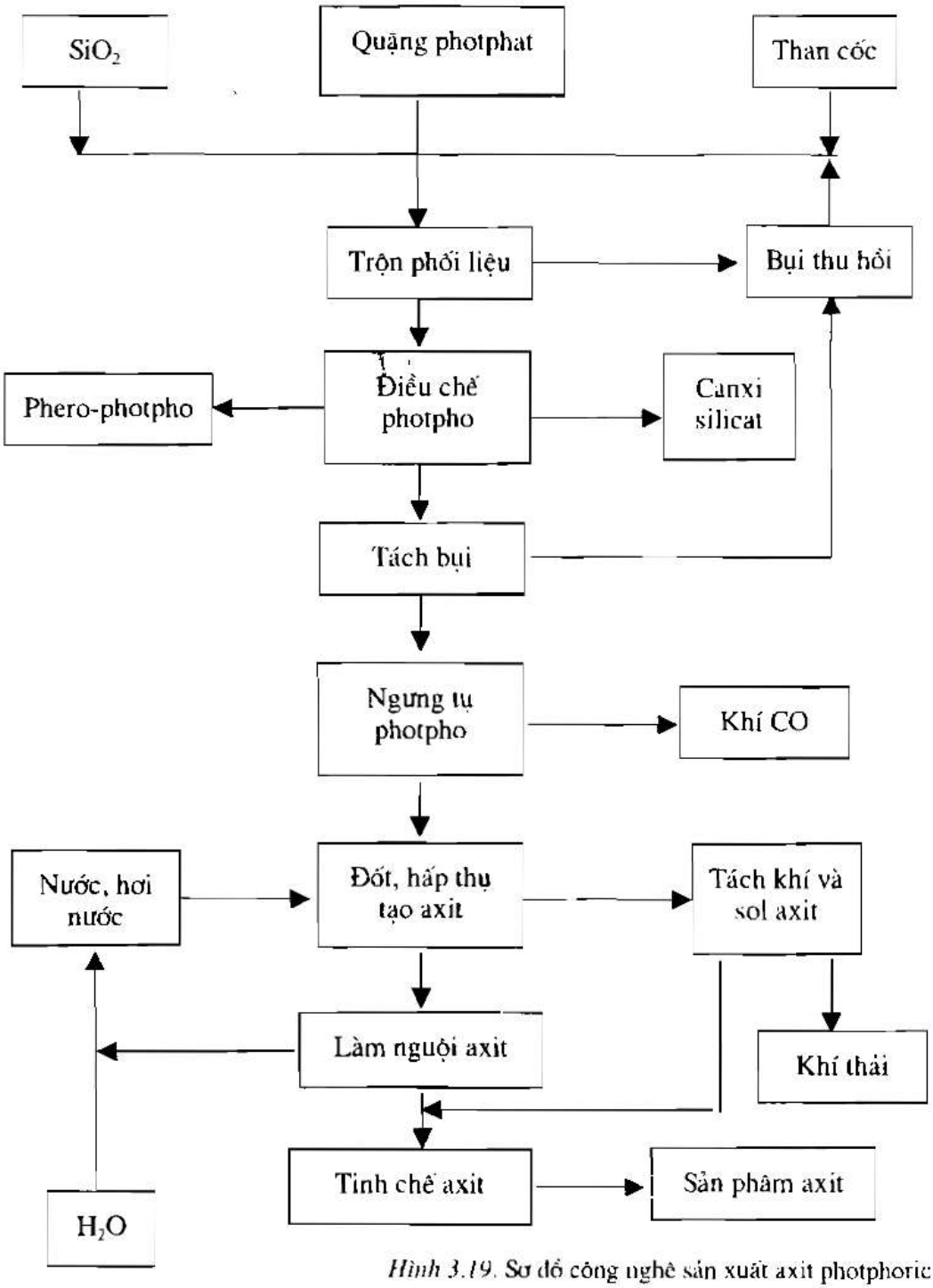


Hình 3.18. Sơ đồ công nghệ sản xuất axit photphoric bằng phương pháp trao đổi.

3.4.3. Sản xuất axit photphoric bằng phương pháp nhiệt

Công nghệ sản xuất axit photphoric bằng phương pháp nhiệt chủ yếu gồm ba công đoạn: (1) điều chế photpho bằng phản ứng nhiệt hóa học, (2) đốt photpho với oxy không khí và (3) ngưng tụ, hấp thụ tạo axit photphoric.

Sơ đồ công nghệ được thể hiện trên hình 3.19.



Hình 3.19. Sơ đồ công nghệ sản xuất axit photphoric nhiệt.

Trước hết, người ta trộn tinh quặng canxi photphat đã được nghiền mịn với bột than và nung trong lò ở nhiệt độ cao khoảng 1500°C. Ở nhiệt độ này trước hết canxi photphat sẽ thực hiện phản ứng khử bằng than để tạo ra sản phẩm trung gian tricanxi photphua (theo phản ứng 1). Sau đó tricanxi photphua tiếp tục phản ứng với canxi photphat để tạo ra photpho dạng hơi và CaO (theo phương trình 2). Photpho dạng hơi này được ngưng tụ tạo ra dạng photpho vàng (P_4). Để lấy xỉ ra người ta cho thêm SiO_2 vào hỗn hợp chảy để tạo xỉ $CaSiO_3$ (theo phương trình 3). Phương trình phản ứng diễn biến như sau:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 8C = Ca_3P_2 + 8CO \quad (1)$$

$$3Ca_3(PO_4)_2 + 5Ca_3P_2 = 4P_4 + 24CaO \quad (2)$$

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3 \quad (3)$$

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C = 6CaSiO_3 + 10CO + P_4$$

Các phản ứng trên được thực hiện trong lò điện với điện cực làm bằng than chì. Đây là phản ứng giữa các chất trong pha nóng chảy cho nên nguyên liệu đầu vào phải được nghiền mịn tới kích thước hạt quy định và phải được trộn đều trước khi cho vào lò phản ứng.

Photpho đi ra khỏi lò là ở dưới dạng khí. Sau khi tách khỏi bụi nó được ngưng tụ lại thành dạng lỏng có màu vàng (photpho vàng) và được bảo quản ở nhiệt độ 60 đến 80°C. Sau đó photpho vàng được trực tiếp dẫn vào để điều chế axit photphoric. Trong nguyên liệu đầu vào luôn luôn có một lượng sắt oxit nhất định nên một phần photpho đã phản ứng với sắt tạo thành ferophotpho nóng chảy chìm xuống phía dưới đáy lò. Dịch nóng chảy định kỳ hoặc liên tục được tháo ra tùy thuộc vào lò chạy gián đoạn hay liên tục.

Bằng phương pháp điều chế này, hiệu suất thu hồi của photpho đạt trung bình 91%; photpho mất theo xỉ khoảng 4%, tạo ferophotpho khoảng 3% và mất do bay hơi theo khí lò khoảng 2%.

Quá trình đốt photpho với oxy để tạo thành photpho oxit hóa trị năm và hấp thụ chúng vào nước để hình thành axit là những phản ứng toả nhiệt rất mạnh; mặt khác photpho rất dễ tạo thành các mạch polime thẳng hoặc dạng vòng. Chính vì vậy mà chế độ nhiệt trong suốt quá trình đốt và hình thành axit đòi hỏi phải hết sức nghiêm ngặt.

$$P_4 + 5O_2 = P_4O_{10} + 3025\ kJ$$

$$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4 + 378\ kJ$$

Trong tháp đốt, photpho lỏng được dòng không khí và hơi nước thổi vào xé tơi ra thành những hạt sương mịn và được đốt với lượng dư oxy không khí. P_4O_{10} tạo thành được hấp thụ

ngay vào các hạt hơi nước ở trong tháp hình thành axit photphoric sau đó ngưng tụ lại và đi ra vẫn còn nóng với nhiệt độ khoảng 90°C. Đầu tiên axit hình thành có nồng độ khoảng 80 đến 85%. Sản phẩm này sau khi được làm nguội sẽ được quay vòng lại để làm chất hấp thụ tiếp theo hoặc để làm nguội cho sản phẩm mới hình thành. Bằng cách này có thể thu được sản phẩm axit có nồng độ đậm đặc hoặc siêu đặc. Sản phẩm có độ tinh khiết cao.

Chương 4

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT CÁC BAZƠ

4.1. SẢN XUẤT NATRI HYDROXIT

Như đã trình bày ở phần điện phân sản xuất các khí clo và hydro, các quá trình điện cực đã được trình bày tương đối chi tiết; ở đây chúng ta sẽ xem xét kỹ hơn các quá trình về chuẩn bị nguyên liệu, sự vận hành thiết bị, các thông số kỹ thuật, các chỉ tiêu về nguyên, nhiên vật liệu và một số vấn đề liên quan khác của quá trình sản xuất xút.

4.1.1. Nguyên liệu

Muối ăn (NaCl) là nguyên liệu đầu vào để sản xuất xút. Như ta đã biết NaCl được khai thác chủ yếu từ hai nguồn là nước biển và muối mỏ. Công nghệ sản xuất là theo phương pháp không trao đổi chất (sẽ được trình bày ở phần sau). Vì vậy một số tạp chất vẫn còn lại ảnh hưởng đến quá trình sản xuất xút; Do đó trước khi đưa vào điện phân, nguyên liệu NaCl cần thiết phải được tách bỏ các tạp chất cơ học cũng như hóa học, trước hết là các muối của canxi và magie. Trong quá trình điện phân, khi nồng độ của ion OH^- tăng dần canxi và magie sẽ thủy phân và tạo ra các sản phẩm hydroxit ít tan bám vào bề mặt làm giảm sự hoạt động của điện cực thậm chí làm chết điện cực.

$$CaCl_2 + 2OH^- = Ca(OH)_2\downarrow + 2Cl^-$$

$$MgSO_4 + 2OH^- = Mg(OH)_2\downarrow + SO_4^{2-}$$

Chất lượng của muối nguyên liệu đòi hỏi phải có độ sạch cần thiết. Thí dụ như bảng dưới đây:

Chỉ tiêu	NaCl	SS	Ca	Mg	SO_4	K
Hàm lượng (%)	97,5	0,5	0,4	0,05	0,84	0,02

Thông thường người ta tiến hành hòa tan, lắng lọc để tách các tạp chất cơ học và loại các ion kim loại kiềm thổ ra khỏi dung dịch bằng cách kết tủa chúng dưới dạng muối ít tan như muối cacbonat (sử dụng natri cacbonat làm chất kết tủa; lượng dư cacbonat được trung hòa lại bằng HCl).

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow$$

Như đã trình bày ở phần sản xuất khí clo và hydro, các sản phẩm điện phân sau khi hình thành nếu không tách lập riêng rẽ chúng ra khỏi nhau thì trong dung dịch điện phân sẽ tiếp tục xảy ra các phản ứng hóa học mà hậu quả là sẽ tạo ra những sản phẩm hoàn toàn không theo yêu cầu của nhà sản xuất. Ví dụ:

$$Cl_2 + H_2O = HClO + HCl$$

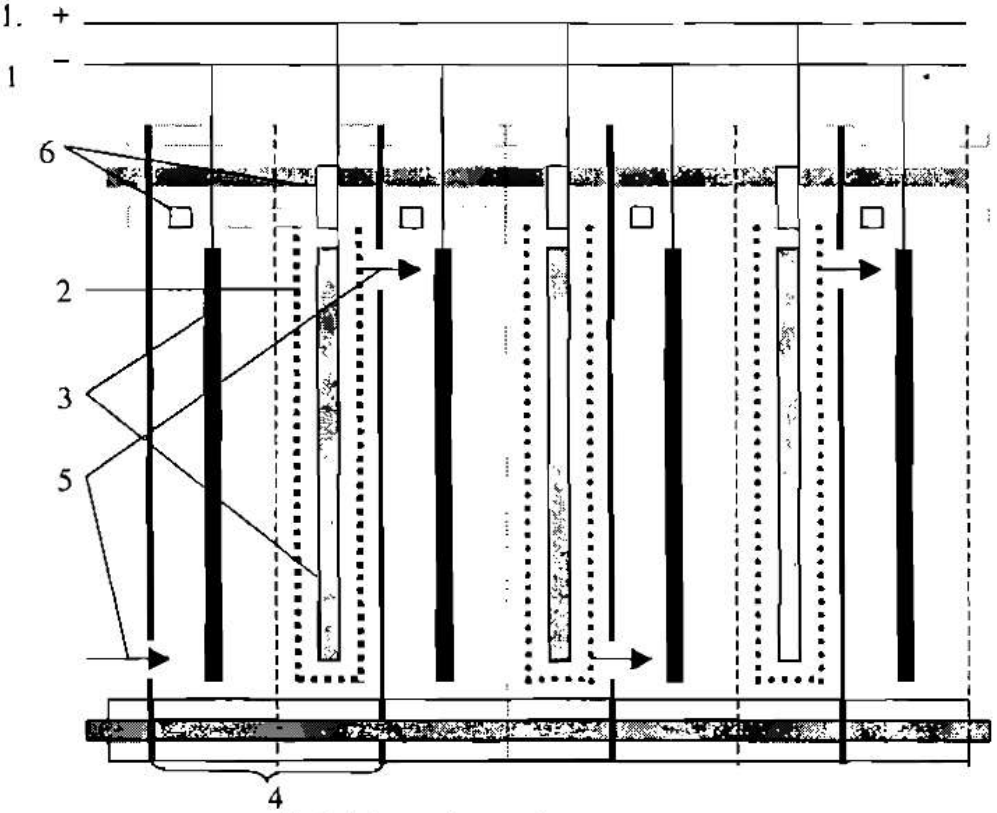
$$HClO + NaOH = NaClO + H_2O$$

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

Để ngăn không cho clo tiếp xúc với dung dịch xút, người ta thường dùng phương pháp điện phân có màng ngăn hoặc điện phân sử dụng catot thủy ngân. Đi đôi với hai phương pháp này đã hình thành và tồn tại hai công nghệ sản xuất xút là công nghệ điện phân có màng ngăn và công nghệ điện phân sử dụng catot thủy ngân.

4.1.2. Phương pháp điện phân có màng ngăn

Điện phân theo phương pháp có màng ngăn được thực hiện trên thiết bị có mô hình như hình 4.1.



Hình 4.1. Sơ đồ một bể điện phân có màng ngăn:
1. nguồn điện một chiều; 2. màng ngăn (amiang / gốm); 3. điện cực bằng thép và graphit;
4. bể (một ngăn) điện phân;5. cửa vận chuyển dd NaCl; 6. cửa clo và hydro ra.

Dung dịch muối NaCl đưa vào thiết bị điện phân thường có nồng độ gần bão hoà và thông thường có thành phần như ở bảng sau:

Chỉ tiêu	NaCl	NaOH *	Na_2SO_4	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Nhiệt độ
Hàm lượng	310 ± 5 g/l	0,05-0,1 g/l	5 g/l	5 mg/l	1 mg/l	90-95°C

*Dung dịch quay vòng thì hàm lượng NaOH cho phép tới 0,3 - 0,35 g/l

Hoạt động của một bể (ngăn) điện phân có thể hình dung như sau: Dung dịch NaCl có nồng độ khoảng 310 gam / lít được đưa vào cửa (5) - nếu là ngăn đầu tiên; còn từ các ngăn tiếp theo thì là dung dịch của NaCl và NaOH (vì một phần NaCl đã được điện phân). Người ta nạp vào hai điện cực một nguồn điện một chiều, có hiệu điện thế tuỳ thuộc vào bản chất thiết kế của các ngăn điện phân và nồng độ muối đưa vào. Trong suốt quá trình điện phân, clo sinh ra sẽ được lấy đi theo cửa (6) và hydro lấy ra theo cửa (7). Dung dịch sau điện phân đi ra theo cửa (8). Người ta thường tiến hành điện phân liên tục. Các tính toán phải bảo đảm sao cho dung dịch điện ly đi từ ngăn thứ nhất đến ngăn thứ n thì phải đạt được nồng độ xút cao nhất theo yêu cầu. Khí clo và hydro đi ra sẽ được thu lại để sử dụng cho các quá trình sản xuất tiếp theo.

Trong thực tế, để tăng diện tích điện cực và thu nhỏ thể tích bể điện phân, người ta thường bố trí bể hình sóng hoặc ép các ô chứa điện cực lại với nhau để các ngăn điện phân mỏng tối đa (bể hình thẳng đứng) và ghép chúng lại với nhau thành từng khối như trên hình 4.1. Bể điện phân như kiểu mô tả trên hình 4.1. có nhiều ưu điểm hơn cả như diện tích bề mặt điện cực lớn, ngăn cản được sự phá hủy màng ngăn, có thể ghép được nhiều bể điện phân lại với nhau tuỳ ý... cho nên được sử dụng rộng rãi nhất.

Chế độ điện phân và thành phần các sản phẩm điện phân đối với phương pháp điện phân sử dụng màng ngăn như sau:

Điện cực:	Fe / C
Màng	Vải amiăng (hoặc sứ)
Mật độ dòng (kA/m^2)	0,7 - 1,6
Thế (V)	3,4 - 4,0
Hiệu suất dòng	96 %

Thành phần dung dịch sau điện phân:

NaOH	125 - 130 g/l

NaCl 190 g/l

Na_2CO_3 0,15 g/l

Thành phần khí Cl_2: Cl_2 lớn hơn hoặc bằng 96%

H_2 nhỏ hơn hoặc bằng 0,5%

CO_2 nhỏ hơn hoặc bằng 1,2%

Thành phần khí H_2: H_2 lớn hơn hoặc bằng 98%

O_2 nhỏ hơn hoặc bằng 0,5%

Chỉ tiêu nguyên vật liệu tiêu tốn cho 1 tấn NaOH như sau:

Chỉ tiêu	NaCl	Điện cực C	Điện	Nước
Khối lượng	1,6 tấn	5,0 kg	2400-2750 kWh	9 - 13 m^3

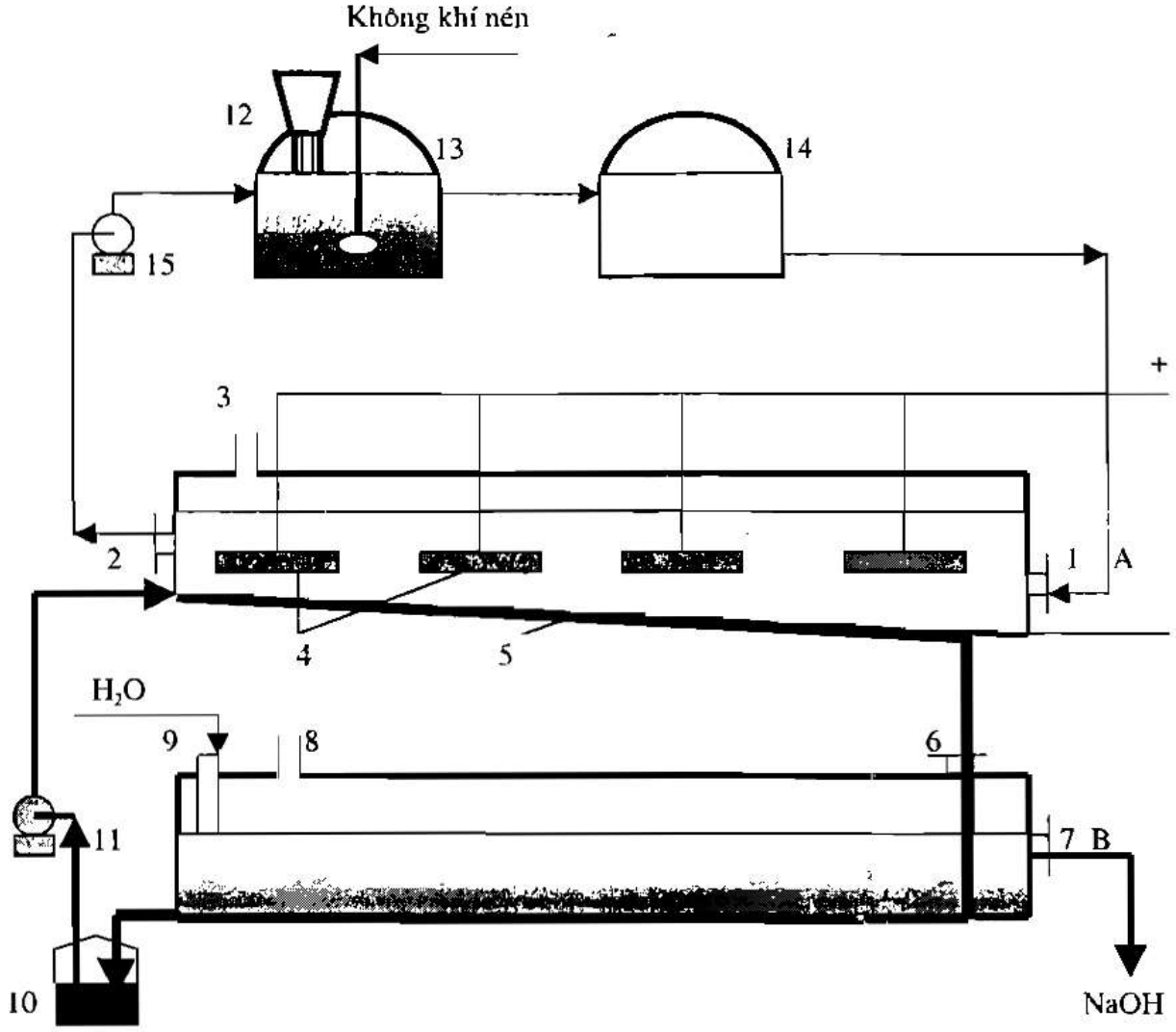
Sau này điện phân dung dịch muối ăn được cải tiến hơn nhiều và tất nhiên còn được tiếp tục cải tiến không những về điện cực (như sử dụng điện cực titan hầu như không bị ăn mòn) mà còn về chế độ điện phân và hình dáng của các bể điện phân nữa nhằm đạt hiệu quả tối đa trong sản xuất.

4.1.3. Phương pháp điện phân sử dụng catot thủy ngân

Điện phân dung dịch muối ăn sử dụng điện cực thủy ngân, về nguyên tắc, thiết bị được chia ra làm ba bộ phận riêng biệt: (1) Bể điện phân chính, tại đây xảy ra quá trình phóng điện của clorua hình thành clo nguyên tố trên anot bằng than và của ion natri trên điện cực thủy ngân tạo ra hỗn hống thủy ngân natri. (2) Bể phản ứng giữa hỗn hống natri với nước để tạo ra xút và hydro đồng thời tái sinh thủy ngân. (3) Bộ phận bổ sung thêm muối để quay vòng dung dịch điện phân. Toàn bộ dây chuyền được mô tả như trên sơ đồ công nghệ hình 4.2. Quá trình điện phân được vận hành liên tục như sau:

Tại thiết bị điện phân: Dung dịch muối ăn được bơm vào theo cửa (1), nồng độ muối ở đây khoảng 310 g/lít. Sau khi đi hết chiều dài bể điện phân, dung dịch muối sẽ đi ra theo cửa (2) để đưa về thiết bị bổ sung thêm muối; lúc này nồng độ muối chỉ còn khoảng 260 đến 270 g/lít. Điện cực thủy ngân ở đây được bố trí ở đáy bể, có độ nghiêng khoảng 20 mm trên một mét chiều dài, sao cho trong suốt quá trình điện phân, thủy ngân tự chuyển động về phía cửa ra để đi vào bể phản ứng phân hủy hỗn hống với tốc độ khoảng 15 cm/s. Clo giải phóng ra trên anot được lấy

đi từ cửa (3). Natri kim loại khử trên catot sẽ tạo hỗn hống và đi ra khỏi bể điện phân cùng với thủy ngân.



Hình 4.2. Sơ đồ điện phân dung dịch muối ăn sử dụng điện cực thủy ngân:

A: Thiết bị điện phân:

1. cửa dung dịch muối vào;
2. cửa dung dịch muối ra;
3. cửa thu clo;
4. anot rắn;
5. catot thủy ngân.

B: Thiết bị phân huỷ amalgam thu hydro và xút:

6. cửa dẫn amalgam vào;
7. cửa tháo dung dịch xút ra;
8. cửa thu hydro;
9. cửa dẫn nước vào;
10. bể chứa thủy ngân;
11. bơm hoàn lưu thủy ngân.

C: Thiết bị bổ sung muối:

12. cửa bổ sung muối;
13. bể hoà tan;
14. bể điều hòa;
15. bơm dung dịch muối.

Tại thiết bị phân hủy hỗn hống (amalgam): Hỗn hống từ bể điện phân qua van tiết lưu đi vào thiết bị phân hủy theo cửa (6). Nước được dẫn vào thiết bị theo cửa (9) theo hướng ngược dòng với dòng chảy của hỗn hống. Tại đây hỗn hống phân hủy tạo thành NaOH, hydro và thủy ngân kim loại.

$$2Na(Hg)_n + 2H_2O = 2NaOH + H_2 + 2nHg$$

Dung dịch xút được lấy ra từ cửa (7) ở cuối bể, hydro được thu lại từ cửa (8) và thủy ngân được gom lại ở bể chứa (10) ở phía đầu bể, sau đó sẽ được bơm ngược lên thiết bị điện phân bằng bơm (11).

Tại thiết bị bổ sung thêm muối: Dung dịch sau bể điện phân được dẫn vào bể chứa (12). Tại đây người ta tiến hành trước hết là loại clo hòa tan bằng cách sục không khí nén, đồng thời cũng bằng cách này hòa tan lượng muối cần thiết bổ sung thêm vào từ cửa (13) . Dung dịch muối vừa được bổ sung được dẫn sang bể lắng - điều hoà (14) và được bơm (15) đưa trở lại bể điện phân.

Dung dịch điện phân trong công nghệ sản xuất xút-clo sử dụng catot thủy ngân có thành phần như bảng dưới đây:

Thành phần	NaCl	NaOH	Na_2SO_4	Ca	Mg
Giới hạn	305 - 5 g/l	0,05-0,10 g/l	≤ 5 g/l	≤ 5 mg/l	≤ 1 mg/l

*Dung dịch quay vòng thì hàm lượng xút có thể lên tới 0,30 - 0,40 g/l

Chế độ điện phân được thực hiện với các thông số như sau:

Mật độ dòng:	5 - 10 kA/m^2
Thế	4,3 - 4,7 V
Nhiệt độ dung dịch ở đầu vào	55 - 65 °C
Nhiệt độ dung dịch ở đầu ra	≤ 85°C

Thành phần dung dịch xút đi ra từ bể phân hủy hỗn hống đạt các chỉ tiêu như sau:

Nồng độ NaOH:	615 g/l
Hàm lượng NaCl	0,05 g/l
Hàm lượng Na_2CO_3	0,6 g/l

Chất lượng các khí thành phẩm cần đạt các tiêu chuẩn như sau:

Đối với khí clo: Hàm lượng Cl_2: ≥ 96%

Hàm lượng H_2: ≤ 1,0 %

Hàm lượng CO_2: ≤ 1,2 %

Đối với khí H_2: Hàm lượng H_2: ≥ 98 %

Hàm lượng O_2: ≤ 0,4 %

Chỉ tiêu nguyên vật liệu tiêu tốn cho một tấn xút thành phẩm sản xuất theo phương pháp này như trên bảng sau:

Chỉ tiêu	NaCl	Điện cực C	Điện	Nước
Lượng tiêu tốn	1,6 tấn	2,7 - 4,0 kg	3000-3200 kWh	9 - 13 m^3

Sản xuất xút theo phương pháp điện phân sử dụng điện cực thủy ngân có ưu điểm là dung dịch xút đầu ra có nồng độ cao, sẽ tốn ít năng lượng cho việc sản xuất xút khan; sản phẩm có độ sạch cao hơn so với phương pháp màng ngăn. Song có một điều bất lợi là phải sử dụng thủy ngân, một chất độc hại nguy hiểm đối với con người và môi trường sống. Do vậy mà luôn luôn đòi hỏi phải có sự quản lý chặt chẽ và các quy định trong sản xuất phải hết sức nghiêm ngặt.

Về mặt đầu tư ban đầu thì ở quy mô nhỏ, phương pháp catot thủy ngân thấp hơn phương pháp màng ngăn, nhưng ở quy mô lớn thì ngược lại. Bên cạnh đó, phương pháp màng ngăn, như đã nhắc tới ở phần trên, đã không ngừng được cải tiến do đó nó càng ngày càng chiếm ưu thế hơn trong lĩnh vực sản xuất xút - clo trên thế giới.

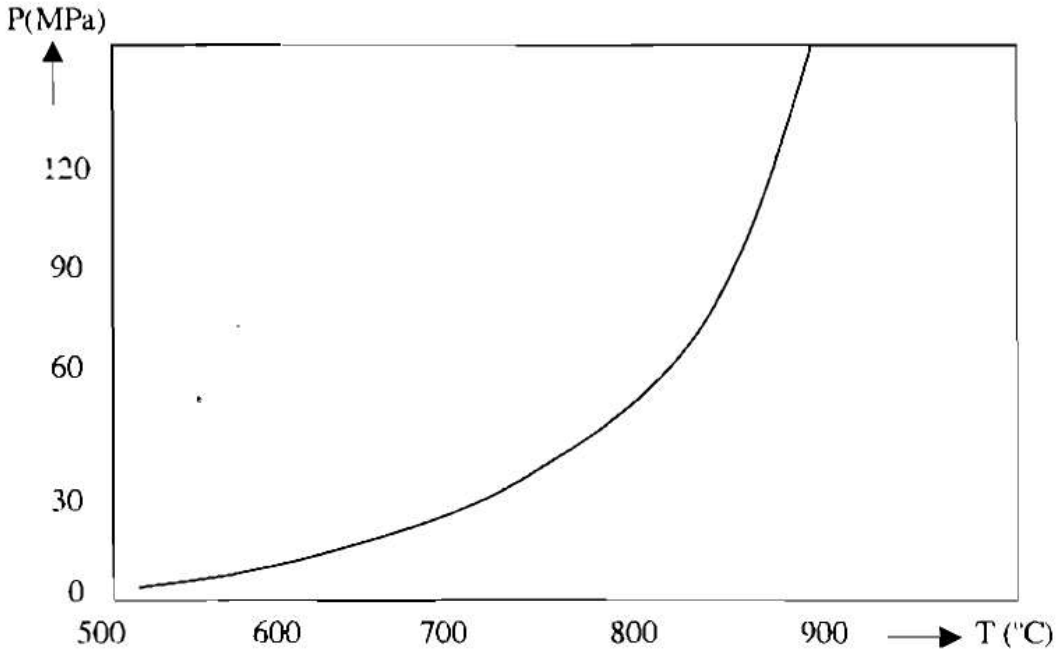
4.2. SẢN XUẤT CANXI OXIT VÀ CANXI HYDROXIT

Canxi oxit (vôi sống) và canxi hydroxit (vôi tôi) là các sản phẩm hết sức quen thuộc đối với mọi người. Phần lớn lượng vôi ở nước ta hiện nay được sản xuất bằng các lò thủ công và phần lớn được phục vụ cho công việc xây dựng dân dụng; phần nhỏ hơn được sử dụng cho một số ngành công nghiệp như hóa chất, tẩy nhuộm...

Nguyên liệu chủ yếu để sản xuất vôi là đá vôi trong tự nhiên hay các nguồn canxi cacbonat ($CaCO_3$) nguồn gốc sinh vật như san hô, vỏ các loài nhuyễn thể... Ở nhiệt độ cao, từ khoảng 500°C đã bắt đầu xảy ra quá trình phân hủy nhiệt của $CaCO_3$ (Hình 4.3. xác định theo áp suất riêng phần của CO_2) và quá trình phân hủy xảy ra ào ạt ở nhiệt độ khoảng 900 đến 1000°C. Nếu nung ở nhiệt độ quá cao, trong nguyên liệu thường có tạp chất là silic và các nguyên tố khác dễ nóng chảy, sẽ tạo thành hỗn hợp nóng chảy (ít nhất cũng là lớp màng bọc bên ngoài khối

CaO) và làm mất hoặc giảm khả năng hợp nước của vôi sống. Hiện tượng này được gọi là vôi chết. Bản thân CaO sạch (nguyên chất) có nhiệt độ nóng chảy khá cao (2576°C).

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$



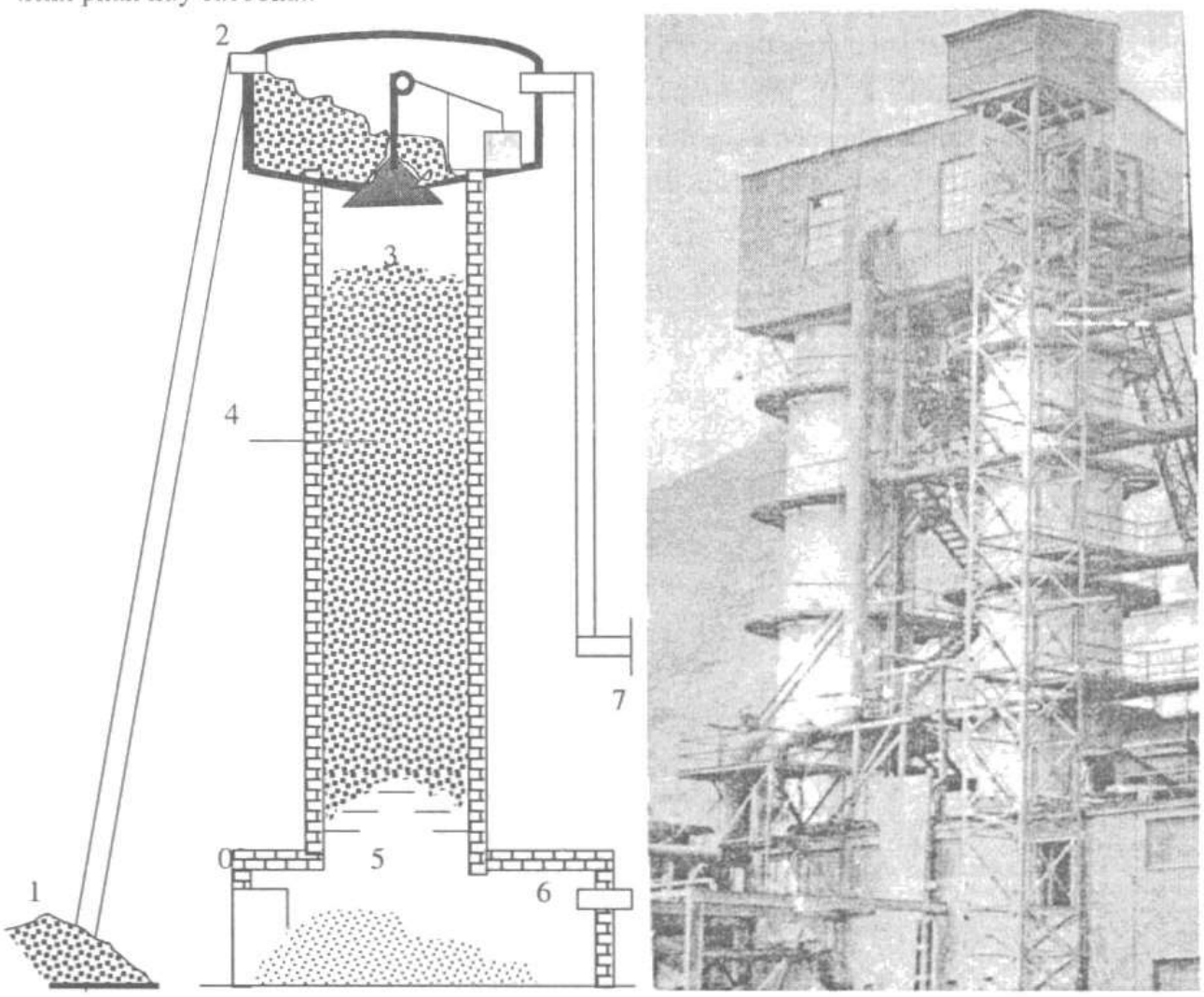
Hình 4.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới áp suất riêng phần của CO_2.

Trong thực tế sản xuất, để thuận tiện cho quá trình vận hành và thu sản phẩm, người ta thường để kích thước hạt của nguyên liệu khá lớn (60 - 150 mm), do vậy nhiệt độ sử dụng để phân hủy hoàn toàn khối cacbonat là khá cao (từ 900 đến 1400°C).

Việc nung đá vôi thành vôi sống đã được con người phát hiện và ứng dụng để sản xuất từ lâu. Nhiên liệu để cung cấp nhiệt cho các lò nung vôi đầu tiên là gỗ, củi; sau này và hiện nay người ta thường dùng nhiên liệu là than đá hoặc than cốc. Trong nhân dân, các lò thủ công thường được đắp bằng đất hoặc xây bằng gạch thường và người ta nung vôi theo cách gián đoạn từng mẻ một. Làm như vậy tất nhiên hiệu suất và chất lượng vôi không cao, song bù lại là chi phí thấp, tiện lợi và phù hợp với việc sử dụng cho xây dựng tại chỗ. Trong công nghiệp, người ta sử dụng lò xây bằng gạch chịu lửa và sản xuất theo công nghệ nung liên tục. Một lò nung vôi công nghiệp thường có cấu tạo như trên hình 4.4.

Lò được vận hành như sau: Đá vôi nguyên liệu được đập tới cỡ hạt có đường kính trung bình 60 đến 150 mm sau đó trộn với than cốc (kích thước hạt cỡ 30 đến 70 mm) với tỷ lệ khoảng 9 : 1 và được đưa vào lò theo cửa nạp nguyên liệu (2). Khi than cháy, nhiệt độ giữa lò có thể lên

tới 1400°C. Thời gian chuyển dịch của đá trong lò được tính toán theo kích thước lò và bản chất của nguyên, nhiên liệu sao cho đủ để "chín" vôi. Nghĩa là toàn bộ khối đá canxi cacbonat đã được phân hủy hoàn toàn tạo thành canxi oxit. Vôi sống được lấy ra liên tục ở cửa (3) ở đó nó có nhiệt độ khoảng 300°C nhờ có sự làm nguội của không khí. Không khí vào lò theo cửa (4) được sấy nóng bằng quá trình trao đổi nhiệt với sản phẩm vôi sống trước khi ra lò và tại các tầng cuối của lò. Thông thường trong các lò công nghiệp, 80% nhiệt lượng được sử dụng cho quá trình phân hủy cacbonat.



Hình 4.4. Sơ đồ lò nung vôi công nghiệp:

1. nguyên liệu $CaCO_3$ và than cốc; 2. cửa nạp liệu; 3. cửa cấp liệu; 4: lòng lò;

5. sản phẩm vôi sống CaO; 6. cửa thổi không khí; 7. cửa lấy CO_2

Chất lượng của vôi phụ thuộc vào hai yếu tố chính là chất lượng của nguyên liệu đá vôi và hiệu quả làm việc của lò.

Vôi sống hợp nước sẽ cho vôi tôi (canxi hydroxit). Đây là phản ứng toả nhiệt mãnh liệt; do vậy cần phải chú ý khi điều chế (tôi vôi).

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + 15{,}2 \text{ kcal/mol}$$

Canxi hydroxit tan rất ít trong nước (1,65 g trong một lít nước ở nhiệt độ 20°C) và nhiệt độ càng tăng thì độ tan của nó càng giảm. Do đó canxi hydroxyt thường được dùng dưới dạng huyền phù (sữa vôi).

Việc sản xuất vôi thường đi đôi với sản xuất bột nhẹ ($CaCO_3$ phân tán cao) tạo thành do phản ứng giữa sữa vôi và CO_2, một sản phẩm phụ quan trọng. Bột nhẹ là sản phẩm khá thông dụng trong công nghiệp cũng như trong đời sống. Người ta tận dụng ngay CO_2 sinh ra trong quá trình nung vôi và sữa vôi từ vôi sản phẩm để sản xuất bột nhẹ.

Chương 5

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT CÁC MUỐI VÔ CƠ

Sản xuất các muối vô cơ là một mảng quan trọng trong ngành công nghiệp hóa chất của tất cả các nước trên thế giới. Để sản xuất một loại muối nào đó, chúng ta có nhiều phương pháp khác nhau; nhưng phương pháp được chọn phải là phương pháp có nhiều ưu điểm hơn về mặt công nghệ, về mặt kinh tế và môi trường. Mặc dầu vậy, ta có thể xếp các phương pháp sản xuất vào 3 nhóm công nghệ chính là (1) công nghệ khai thác và tinh chế (không có sự tham gia của các phản ứng hóa học), (2) công nghệ hóa học và (3) công nghệ điện hóa.

5.1. CÔNG NGHỆ KHAI THÁC VÀ TINH CHẾ CÁC MUỐI

Trong phần này chúng ta chỉ đề cập đến một số muối vô cơ hòa tan trong nước biển hoặc tồn tại ở một số mỏ muối trong lớp vỏ trái đất. Những muối và các khoáng chất khác khai thác cho công nghiệp mang tính chất như công nghệ khai khoáng sẽ không được đề cập tới ở đây.

Việc khai thác và tinh chế các muối tan chủ yếu dựa vào độ tan của chúng ở các nhiệt độ khác nhau. Bảng 5.1 cho chúng ta thấy những giá trị về độ tan của một số muối thường tồn tại trong nước biển cũng như trong các mỏ muối.

Bảng 5.1. **Độ tan của một số muối thường cùng tồn tại với muối ăn**

CÔNG THỨC	ĐỘ TAN Ở CÁC NHIỆT ĐỘ KHÁC NHAU [°C] (tính theo gam chất tan trong 100 gam nước)					
	0	20	40	60	80	100
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
NaCl	35,7	36,0	36,6	37,3	38,4	39,8
$Na_2SO_4.10H_2O$	5,0	19,4	-	-	-	-
Na_2SO_4	-	-	48,8	45,3	43,7	42,5
$NaNO_3$	73	88	104	124	148	180
$Na_2CO_3.10H_2O$	7,0	21,5	-	-	-	-
Na_2CO_3	-	-	48,5	46,4	45,8	45,5
KCl	27,6	34,0	43,8	53,2	63,6	78,6
K_2SO_4	7,35	11,11	14,76	18,17	21,4	24,1

Bảng 5.1 (tiếp theo)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
KNO_3	13,3	31,6	63,9	110,0	169	246
$KAl(SO_4)_2.12H_2O$	3,0	5,9	11,7	24,8	71,0	154
$MgCl_2.6H_2O$	52,8	54,5	57,5	61,0	66,0	73,0
$MgSO_4.7H_2O$	22,0	35,5	45,6	-	-	-
$MgSO_4.6H_2O$	-	44,5	47,8	55,0	64,2	-
$MgSO_4.H_2O$	-	-	-	-	62,9	68,3
$CaCl_2.6H_2O$	59,5	74,5	-	-	-	-
$CaCl_2.2H_2O$	-	-	-	136,8	147,0	159,0
$CaSO_4.2H_2O$	0,176	0,204	0,210	0,205	0,194	0,162

5.1.1. Khai thác và tinh chế muối NaCl

Trong nước biển, nồng độ NaCl vào khoảng xung quanh 3 %. Trên đại dương lớn, nồng độ của NaCl tương đối ổn định song ở các vùng biển khác nhau thì nồng độ của nó dao động khá lớn. Ví dụ như ở Biển Đỏ nồng độ NaCl lên tới 3,5%, trong khi đó ở biển Ban Tích chỉ vào khoảng 0,6 - 1,7%; các nơi khác như Biển Bắc vào khoảng 2,5%, Địa Trung Hải xấp xỉ 3%... Đây là nguồn cung cấp nguyên liệu chủ yếu cho việc khai thác muối ăn - NaCl. Ngoài ra muối ăn còn được tìm thấy ở một số mỏ muối và cùng tồn tại với các muối tan khác như Na_2SO_4, KCl, $MgCl_2$...

5.1.1.1. Khai thác muối NaCl từ nước biển

Công việc khai thác muối ăn từ nước biển là một trong những công nghệ cổ xưa nhất. Nguyên tắc của công nghệ sản xuất này là làm bay hơi nước tự nhiên trong nước biển để thu muối. Quá trình sản xuất được tiến hành như sau: Trước hết người ta làm những sân chạt lớn (ruộng muối) rồi dẫn nước biển vào, nhờ năng lượng của mặt trời làm bay hơi nước mà nồng độ của muối ăn trong sân chạt tăng dần. Qua vài lần cứ dẫn thêm nước biển vào rồi lại phơi nắng, nồng độ muối vượt quá nồng độ bão hòa; muối ăn sẽ kết tinh và chìm xuống dưới. Khi lượng muối kết tinh được một lớp đủ để thu gom, người ta sẽ tháo nước chạt xuống một hố chứa rồi tiến hành thu hoạch muối. Khi muối đã được lấy lên hết, nước chạt được đổ trở lại sân phơi, thêm nước biển và tiếp tục chu trình sản xuất tiếp theo. Nước chạt sau nhiều lần lấy muối ăn đi đã chứa nhiều tạp chất sẽ được bỏ đi hoặc tập trung lại để tận thu magie từ magie sunfat.

Ngoài NaCl và $MgSO_4$ chiếm chủ yếu trong thành phần chất tan của nước biển, người ta đã tìm thấy trong đó sự có mặt của hầu hết các nguyên tố hóa học trên vỏ Trái Đất; có điều

chúng chỉ có hàm lượng nhỏ hoặc lượng vết. Các ion chính và thành phần của chúng trong nước biển chúng ta có thể tham khảo ở bảng 5.2.

***Bảng 5.2.* Hàm lượng một số ion trong nước biển (nồng độ muối S ≈ 3,5%)**

Ion	Hàm lượng		Ion	Hàm lượng	
	[g/kg]	[mol/kg]		[g/kg]	[mol/kg]
Na^+	10,722	0,4662	Cl^-	19,337	0,5453
K^+	0,382	0,0098	Br^-	0,066	0,0008
Mg^{2+}	1,297	0,0533	SO_4^{2-}	2,705	0,0282
Ca^{2+}	0,417	0,0104	HCO_3^-	0,097	0,0016
Sr^{2+}	0,013	0,00015	CO_3^{2-}	0,006	0,00001

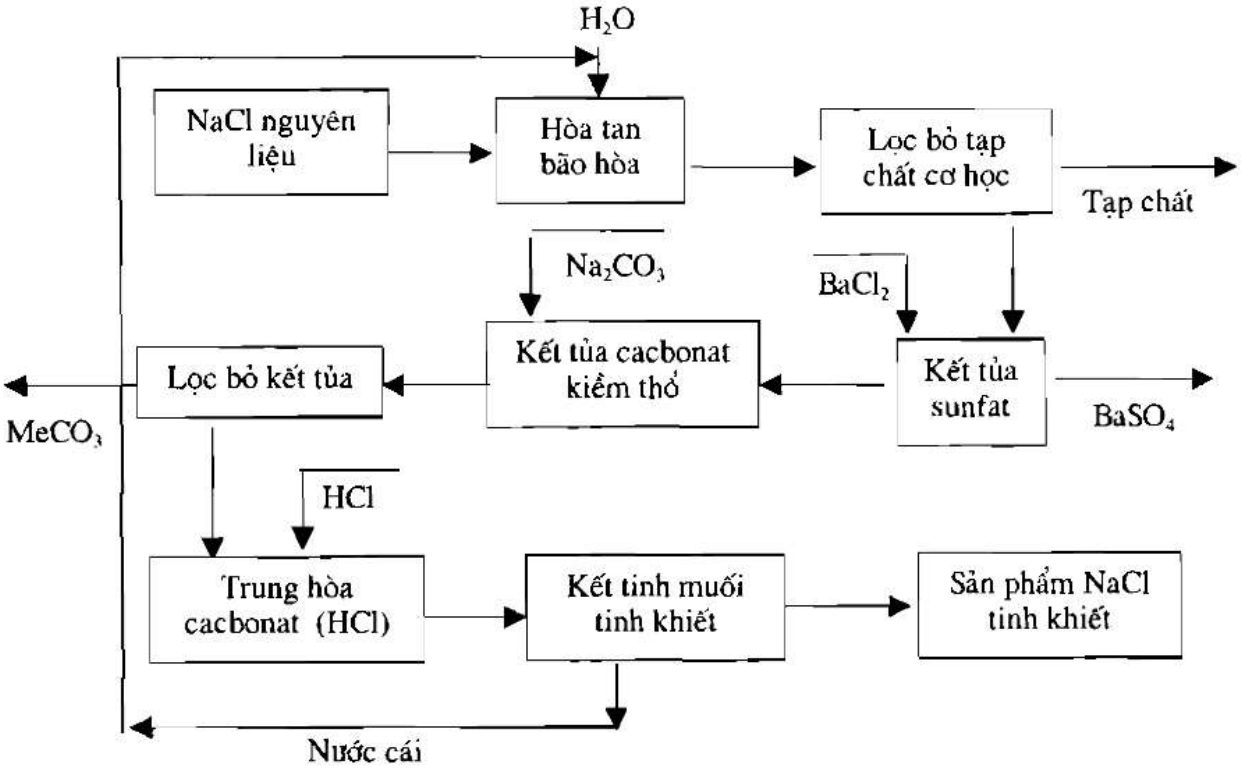
Quy trình sản xuất muối ăn từ nước biển tiến hành theo phương pháp cổ truyền như đã trình bày ở trên cho sản phẩm NaCl còn chứa nhiều tạp chất cơ học và hóa học. Tuy nhiên các ion magie, canxi, kali đã được loại bỏ một cách đáng kể. Một mặt do hàm lượng của chúng rất nhỏ so với NaCl, mặt khác khi xem xét về độ tan của các muối clorua của chúng, ta cũng có thể thấy được chúng không có khả năng kết tinh cùng với NaCl (xem bảng 5.3.).

***Bảng 5.3.* Độ tan của một số muối clorua có trong nước biển**

Muối	Độ tan theo nhiệt độ (g trong 100g nước); °C						
	0	10	20	30	40	50	60
NaCl	35,7	35,8	36,0	36,3	36,6	37,0	37,3
KCl	27,6	31,0	34,4	39,9	43,8	48,4	53,2
$CaCl_2$	59,5	65,0	74,5	102,0	-	-	136,8
$MgCl_2$	52,8	53,5	54,5	-	57,5	-	61,0
$SrCl_2$	43,5	47,7	52,9	58,7	65,3	72,4	81,8

Nhìn vào bảng thành phần các muối chính có trong nước biển ta có thể thấy rằng nước cái sau khi kết tinh muối ăn sẽ có chứa lượng lớn và chủ yếu là muối magie sunfat. Do vậy thông thường $MgSO_4$ được coi là sản phẩm phụ quan trọng trong công nghệ sản xuất NaCl.

Muốn có sản phẩm NaCl sạch hơn, người ta tiến hành tinh chế lại muối theo sơ đồ trên hình 5.1.



Hình 5.1. Sơ đồ công nghệ tinh chế muối ăn (NaCl).

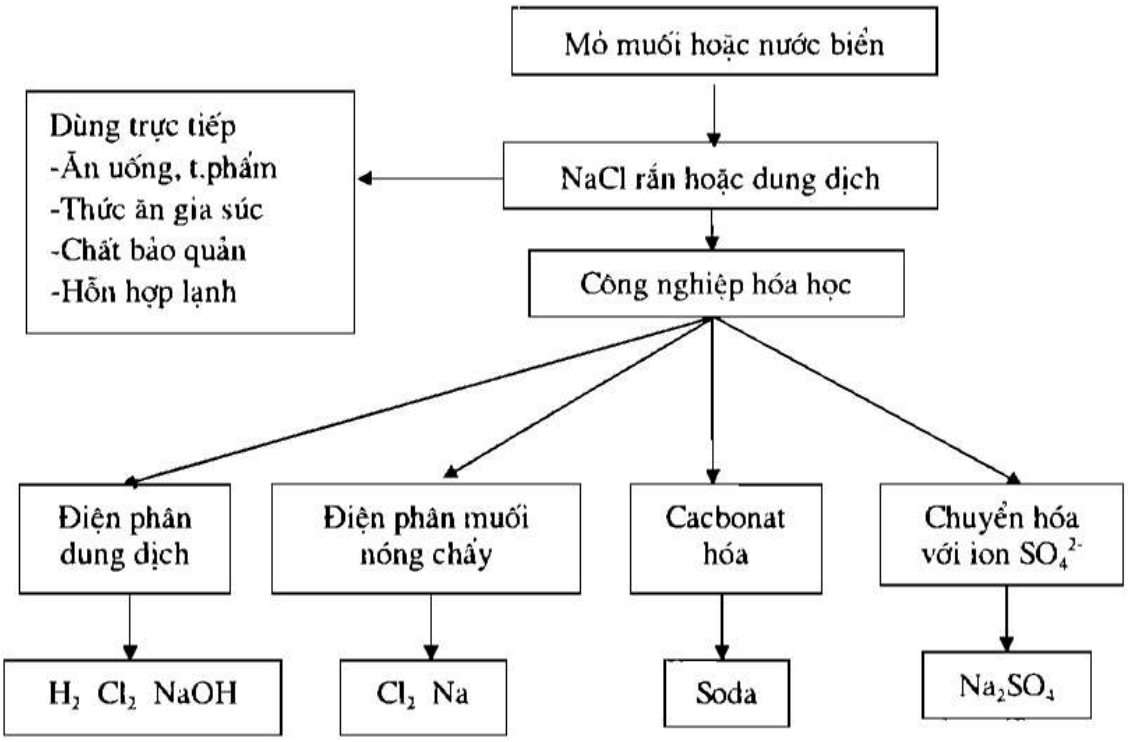
Tinh chế muối ăn theo công nghệ trên có thể thu được sản phẩm NaCl khá tinh khiết (trên 99 %). Thông thường trong công nghiệp sản xuất xút và clo bằng phương pháp điện phân, điều quan trọng nhất là phải loại bỏ kim loại kiềm thổ. Để đạt mục đích này, trong quá trình điều chế dung dịch điện ly, người ta chỉ cần thêm một lượng vừa đủ muối natri cacbonat vào trong khi hoà tan muối ăn. Ion cacbonat sẽ tạo với các ion kim loại kiềm thổ kết tủa ít tan và sẽ được lọc loại bỏ cùng với các tạp chất cơ học. Bằng cách này đã có thể thu được dung dịch điện ly NaCl đạt độ sạch cần thiết.

5.1.1.2. Khai thác và tinh chế muối ăn từ các mỏ muối

Trong quá trình tồn tại và vận động của vỏ Trái Đất, các hồ nước mặn hay các vũng biển bị cô lập khô cạn và hình thành các mỏ muối ăn và người ta đã tiến hành khai thác. Để phục vụ cho mục đích sinh hoạt, muối mỏ hầu như không cần thiết phải tinh chế. Song để phục vụ cho các mục đích công nghiệp, y học hay hóa chất, muối mỏ được tinh chế giống như quy trình công nghệ đối với muối biển.

5.1.1.3. Những ứng dụng của muối ăn

Muối ăn có rất nhiều ứng dụng trong đời sống cũng như trong công nghiệp. Các sản phẩm từ muối ăn và ứng dụng của nó có thể tham khảo trên sơ đồ hình 5.2.



Hình 5.2. Ứng dụng và các sản phẩm từ muối ăn.

5.1.2. Khai thác và chế biến muối KCl

Muối KCl tồn tại trong thiên nhiên dưới ba dạng khoáng vật chính là sylvinit (có nơi chỉ gọi là sylvin, chủ yếu chứa KCl, chỉ lẫn một ít NaCl), carnalit (có thành phần là KCl. $MgCl_2$. $6H_2O$) và cainit (có thành phần là KCl. $MgSO_4$. $3H_2O$). Việc khai thác và sản xuất muối KCl trên thế giới chủ yếu đi từ sylvinit. Như ta đã biết, trong sylvinit, thành phần chính là KCl; muối tan lẫn trong khoáng cùng với KCl là NaCl; còn lại có thể có muối sắt cùng với các tạp chất không tan khác. Muối sắt trong điều kiện có tiếp xúc với oxy không khí và trong môi trường trung tính sẽ thủy phân tạo kết tủa sắt (III) hydroxit không tan. Các tạp chất không tan có thể lọc bỏ khi hòa tan nguyên liệu khoáng.

Như vậy, vấn đề tinh chế KCl chỉ còn là việc tách nó ra khỏi NaCl. Nhìn vào bảng độ tan của KCl và NaCl theo nhiệt độ trên bảng 5.4. ta thấy độ tan của NaCl tăng khoảng 11 % khi nhiệt độ tăng 100°C; trong khi đó độ tan của KCl tăng tới 105 %.

Bảng 5.4. **Độ tan của muối KCl và NaCl theo nhiệt độ**

Muối	Độ tan theo nhiệt độ °C (gam/100 gam nước)										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
KCl	27,6	31,0	34.0	37,0	40,0	42,6	45,5	48,1	51,1	54,0	56,7
NaCl	35,7	35,8	36,0	36,3	36,6	37,0	37,3	37,8	38,4	39,0	39,8

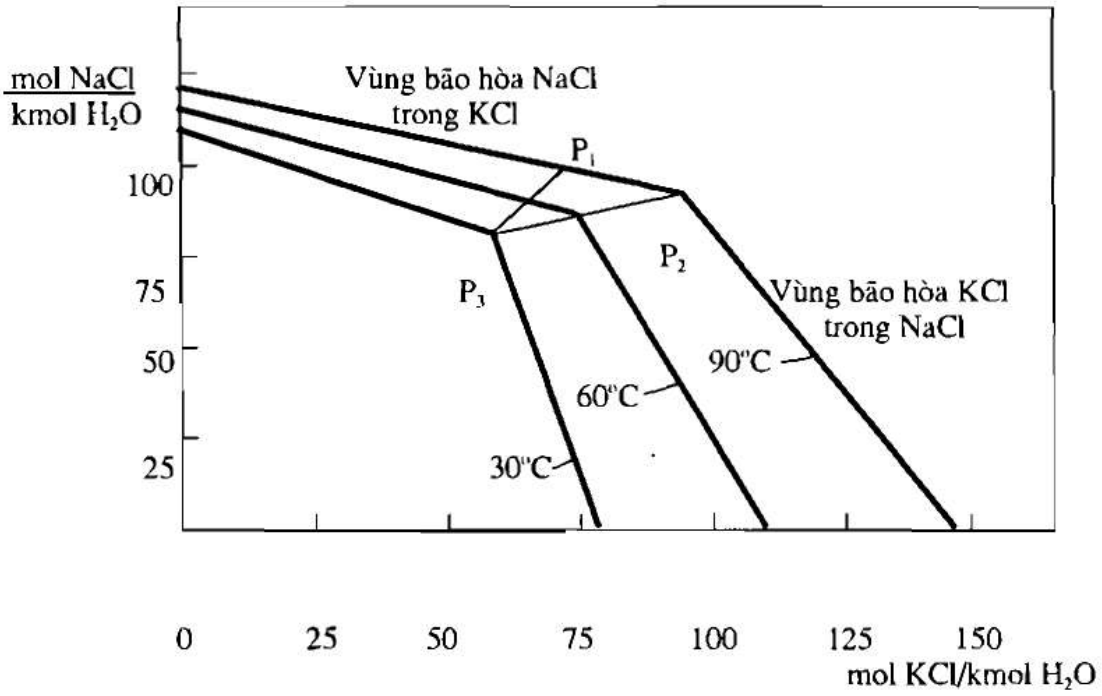
Xét giản đồ cân bằng của hệ KCl - NaCl - H_2O trên hình 5.3. ta thấy, nếu nối các điểm bão hòa của hai muối trong dung dịch bão hòa của chúng ở các nhiệt độ khác nhau ta nhận được các đoạn thẳng hầu như song song với trục KCl. Điều đó cũng chứng tỏ rằng độ tan của NaCl rất ít thay đổi theo nhiệt độ; nhưng ngược lại thì độ tan của KCl lại phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ dung dịch. Mặt khác, hành vi của các muối trong dung dịch bão hòa của một muối khác có cùng gốc axit khác với khi chỉ có một mình nó.

Trước tiên ta xét trường hợp trong vùng bão hòa NaCl. Tại đây nếu thêm NaCl ở thể rắn vào nữa và giữ nhiệt độ của dung dịch không thay đổi thì nó sẽ không thể tan thêm vào dung dịch được. Vì khi chất tan đạt tới bão hòa thì về mặt nhiệt động học, tốc độ tan ra bằng tốc độ kết tinh trở lại và tích số nồng độ ion tại nhiệt độ nhất định là một hằng số. Nhưng nếu thêm KCl rắn vào thì điều xảy ra khác hẳn. KCl sẽ tiếp tục tan ra vì tại thời điểm đó tích số ion của K^+ và Cl^- còn nhỏ hơn trong dung dịch bão hòa của nó. Như vậy quá trình tan ra của KCl chỉ dừng lại khi nó đạt tới trạng thái bão hòa. Khi KCl tan ra thì nồng độ Cl^- trong dung dịch sẽ tăng lên là điều tất yếu. Quá trình này làm tích số nồng độ của ion Na^+ và Cl^- tăng lên và làm mất cân bằng trạng thái bão hòa của NaCl dẫn đến NaCl tiếp tục kết tinh tách ra khỏi dung dịch. Hai quá trình tan ra của KCl và kết tinh của NaCl xảy ra tới khi đạt cân bằng của cả hai muối trong dung dịch.

Ta xét tiếp trường hợp trong vùng bão hòa KCl. Thí dụ KCl bão hòa ở 90°C thì nồng độ K^+ bằng nồng độ Cl^- và bằng 0,75 M. Như vậy thì nồng độ Na^+ tối đa chỉ có thể bằng 0,62 M; tương đương với nồng độ bão hòa của nó ở 30°C; trong khi đó nồng độ bão hòa của K^+ và Cl^- ở 30°C là 0,49 M. Như vậy khi KCl kết tinh ở 30°C thì NaCl chỉ có thể tan ra chứ không thể kết tinh được. Quá trình NaCl tan ra ở đây lại có lợi cho sự kết tinh của KCl vì nồng độ K^+ sẽ còn thấp hơn nhiều so với nồng độ 0,49 M.

Dựa vào những kết quả phân tích ở trên ta có thể xây dựng quy trình công nghệ tách KCl ra khỏi NaCl một cách thuận lợi như sau: Thí dụ lúc đầu ta tạo dung dịch tương ứng với điểm P_3 (tương ứng với trạng thái bão hòa của hai muối trong dung dịch ở 30°C); sau đó vừa nâng nhiệt độ lên vừa thêm hỗn hợp muối (nguyên liệu) vào để có dung dịch tương ứng với điểm P_1 (vùng bão hòa của KCl). Do độ tan của NaCl biến thiên rất ít theo nhiệt độ còn KCl thì ngược lại; cho nên NaCl kết tinh tách ra khỏi dung dịch và dung dịch trở thành ra tương ứng với điểm P_2 (trạng

thái cân bằng bão hòa mới của hai muối). Nếu làm lạnh dung dịch xuống 30°C thì lúc này hầu như chỉ có KCl bị kết tinh và tách khỏi dung dịch. Dung dịch lại trở về trạng thái ban đầu tương ứng với điểm P_1. Quá trình này có thể tiếp tục (P_3 - P_1 - P_2 - P_3) để liên tục loại NaCl và kết tinh thu KCl sạch.



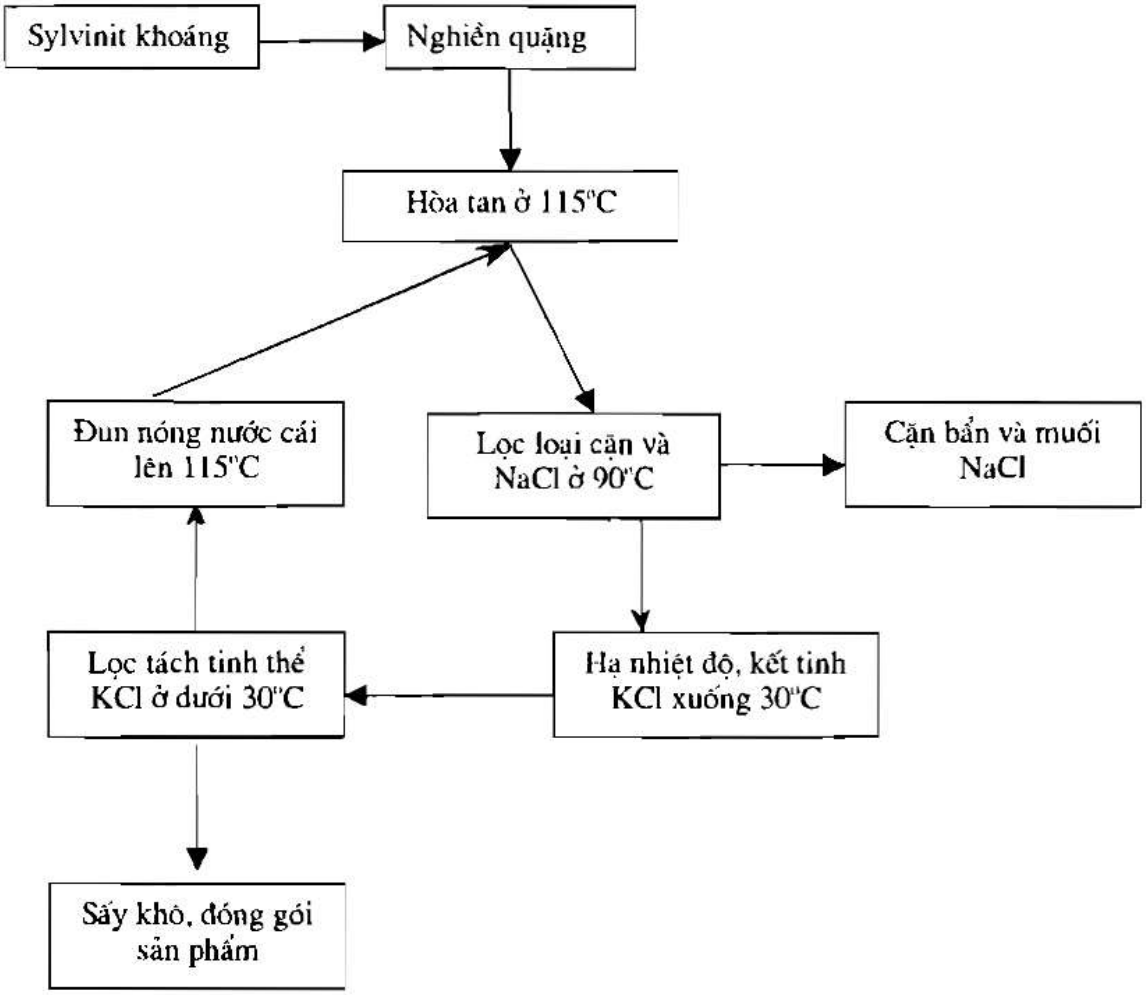
Hình 5.3. Cân bằng trong hệ KCl - NaCl - H_2O ở các nhiệt độ khác nhau.

Như vậy, để tách KCl ra khỏi NaCl ta có thể sử dụng hữu hiệu yếu tố nhiệt độ và hiệu ứng của tích số ion trong chu trình hòa tan và kết tinh muối.

Trong công nghiệp, người ta tiến hành sản xuất KCl từ sylvinit như hình 5.4.

Muối sau khi khai thác về được nghiền nhỏ và đưa vào sản xuất. Trước tiên người ta chuẩn bị dung dịch có các thông số như tại điểm P_3 trên giản đồ hình 5.4. Sau đó dung dịch được đun nóng lên tới nhiệt độ 115°C và thêm từ từ lượng sylvinit vào; khi đó nhiệt độ sẽ bị hạ xuống chỉ còn khoảng 90°C; dung dịch tương ứng với điểm P_1). KCl sẽ tiếp tục tan ra nhưng lượng NaCl vượt quá bão hoà sẽ kết tinh và tách ra dưới dạng những hạt chất rắn. Dung dịch trở về trạng thái cân bằng tương ứng với điểm P_2. Tất nhiên trong sản xuất, những lượng sylvinit thêm vào đã được tính toán trước sao cho dung dịch trước khi lọc có thành phần tương ứng với điểm P_2. Dung dịch sau đó được lọc loại bỏ cặn bẩn cùng muối NaCl kết tinh và được làm lạnh (từ 90°C ở P_2 xuống 30°C tại P_3). KCl kết tinh và sẽ được lọc tách ra khỏi dung dịch. Nước cái

khi đó sẽ lại có thành phần như tại điểm P_1 và tiếp tục được quay vòng sản xuất như chu trình trên. KCl sản xuất theo cách này đạt được độ tinh khiết khá cao. Sơ đồ công nghệ được mô tả trên hình 5.4.



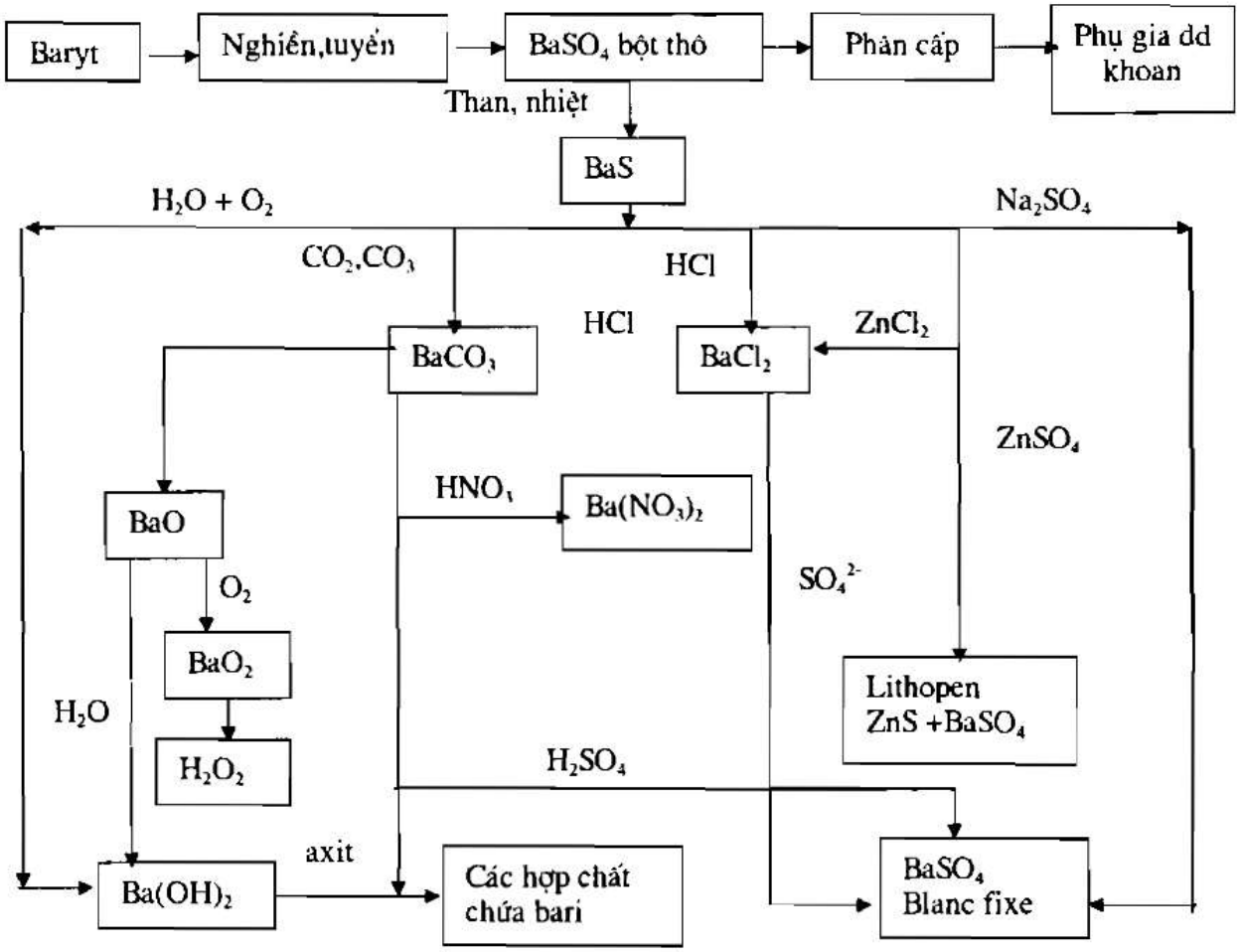
Hình 5.4. Sơ đồ lưu trình sản xuất muối KCl từ sylvinit.

Kali clorua được dùng với khối lượng rất lớn làm phân bón trong nông nghiệp và nuôi trồng thủy hải sản. Trong công nghiệp, KCl chủ yếu để sản xuất ra những hóa chất cơ bản, diêm, thuốc nổ đen và các hóa phẩm có chứa kali. Mặc dầu khối lượng của kali xấp xỉ khối lượng natri trên vỏ Trái Đất; song dạng muối tan của kali tồn tại hiếm hơn nhiều so với natri.

5.1.3. Khai thác bari sunfat và sản xuất muối bari

Bari sunfat trong tự nhiên tồn tại chủ yếu dưới dạng khoáng vật baryt. Baryt là một trong những nguyên liệu đầu quan trọng trong việc sản xuất bari sunfat và các hóa phẩm khác của bari. Muối bari tan rất độc đối với người và động vật. Theo nghiên cứu của các nhà độc học thì

bari tan còn độc hơn gấp nhiều lần so với chì. Nhưng bari sunfat tinh khiết lại được dùng cho các bệnh nhân đau dạ dầy uống để chụp X- quang, vì bản thân nó hầu như không tan trong nước cũng như trong axit và kiềm nên không gây độc. Các hợp chất của bari được dùng nhiều trong công nghiệp thủy tinh pha lê và thủy tinh cản tia bức xạ và tia phóng xạ nguy hiểm. Bari sunfat đặc biệt được sử dụng làm dung dịch khoan trong thăm dò và khai thác dầu khí.



Hình 5.5. Sơ đồ tổng thể chế biến baryt.

Với mục đích sử dụng làm dung dịch khoan trong ngành dầu khí, bari sunfat khai thác từ các mỏ baryt chỉ cần nghiền, tuyển là dùng được; không cần qua các công đoạn xử lý có sự chuyển hóa về hóa học. Khi đã phải qua sự chuyển hóa thì thường là chất lượng của sản phẩm đòi hỏi cao hơn đồng thời giá thành cũng sẽ tăng cao hơn nhiều. Sơ đồ tổng thể chế biến baryt có thể tham khảo trên hình 5.5.

5.2. TỔNG HỢP MỘT SỐ MUỐI VÔ CƠ THÔNG DỤNG

Trong thực tế chỉ một số rất ít các muối kim loại có thể khai thác và tinh chế từ khoáng vật tự nhiên, phần đa số còn lại đều phải qua con đường điều chế nhân tạo thông qua các quá trình biến đổi hóa học. Để tổng hợp được một muối nói chung chúng ta có thể sử dụng các phản ứng hóa học tương ứng. Từ bản chất của phản ứng được sử dụng và quá trình tiến hành phản ứng có thể chia việc tổng hợp các muối ra làm các nhóm phương pháp khác nhau thí dụ như (1) phương pháp trao đổi tương hỗ, (2) phương pháp trung hòa, (3) phương pháp oxy hóa khử, (4) phương pháp điện hóa học ... Các hợp chất loại này rất nhiều và rất đa dạng. Trong khuôn khổ của giáo trình này chúng ta chỉ nghiên cứu đối với một số hợp chất đặc trưng cho mỗi nhóm phương pháp và thông dụng trong công, nông nghiệp và trong đời sống hàng ngày.

5.2.1. Phương pháp trao đổi tương hỗ

5.2.1.1. Công nghệ sản xuất soda

Có nhiều phương pháp sản xuất soda (Na_2CO_3) trong công nghiệp như khai thác và tinh chế từ Na_2CO_3 tự nhiên, phương pháp Leblanc, phương pháp Solvay, phương pháp cryolit, phương pháp trung hòa trực tiếp... nhưng phương pháp Solvay hay còn gọi là phương pháp amoniac là phương pháp sản xuất ưu việt và chiếm tỷ trọng lớn nhất trên thế giới hiện nay.

Nguyên lý của công nghệ sản xuất soda theo phương pháp solvay là dựa trên sự hình thành sản phẩm natri bicacbonat ít tan hơn của phản ứng trao đổi giữa NaCl và amoni bicacbonat được tạo ra bằng cách cho dung dịch chứa amoniac bão hoà CO_2.

Trong thực tế sản xuất theo phương pháp Solvay, một yêu cầu luôn luôn được đặt ra đó là phải đạt được mức độ chuyển hóa cao nhất đối với Na^+ và NH_4^+. Điều đó có nghĩa là Na^+ phải được chuyển vào pha rắn $NaHCO_3$ nhiều nhất có thể được và NH_4^+ nằm lại chủ yếu trong pha lỏng dưới dạng NH_4Cl.

Phương pháp Solvay được mô tả bằng các phản ứng chuyển hóa sau:

$$2NH_3 + 2CO_2 + 2H_2O = 2NH_4HCO_3 \quad (1)$$

$$2NaCl + 2NH_4HCO_3 = 2NaHCO_3 + 2NH_4Cl \quad (2)$$

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \quad (3)$$

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \quad (4)$$

$$2NH_4Cl + CaO = 2NH_3 + CaCl_2 + H_2O \quad (5)$$

$$2NaCl + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaCl_2 \quad (6)$$

Điều quan trọng nhất ở đây mà Solvay đã phát hiện ra và ứng dụng cho việc sản xuất soda là sản phẩm $NaHCO_3$ của phản ứng (2). $NaHCO_3$ có độ tan thấp hơn và được tách ra liên tục trong suốt quá trình chuyển hóa. Quá trình này xảy ra trong công đoạn cacbonat hóa dung dịch NaCl bão hòa amoniac.

***Bảng 5.5.* Độ tan theo nhiệt độ của các muối có liên quan**

Muối	Độ tan (g/100g nước) theo nhiệt độ (°C)									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
NH_4Cl	33,3	37,2	41,4	45,8	50,4	55,2	60,2	65,6	71,3	77,3
NH_4HCO_3	16,1	21,4	28,4	36,5	46,2	59,2	78,6	109	170	355
$NaHCO_3$	8,1	9,6	11,1	12,7	14,5	16,4	-	-	-	-
Na_2CO_3	12,5	21,5	38,8	48,5	-	46,4	46,2	45,8	45,7	45,5

Sơ đồ công nghệ sản xuất soda theo phương pháp Solvay có thể tham khảo trên hình 5.6.

Quá trình sản xuất có thể tóm tắt qua các công đoạn sau:

- Điều chế dung dịch NaCl. Dung dịch muối NaCl kỹ thuật bão hòa có nồng độ khoảng 310 g/lít được thêm một lượng soda phù hợp vào để kết tủa hoàn toàn ion kim loại kiềm thổ. Lọc lấy dung dịch trong suốt và đem bão hoà NH_3 bằng hơi amoniac.

- Cacbonat hóa dung dịch NaCl - amoniac bằng CO_2 để tạo kết tủa $NaHCO_3$.

- Tách $NaHCO_3$ và nung phân hủy thu Na_2CO_3 và CO_2.

- Tái sinh tận dụng amoniac từ các sản phẩm cuối.

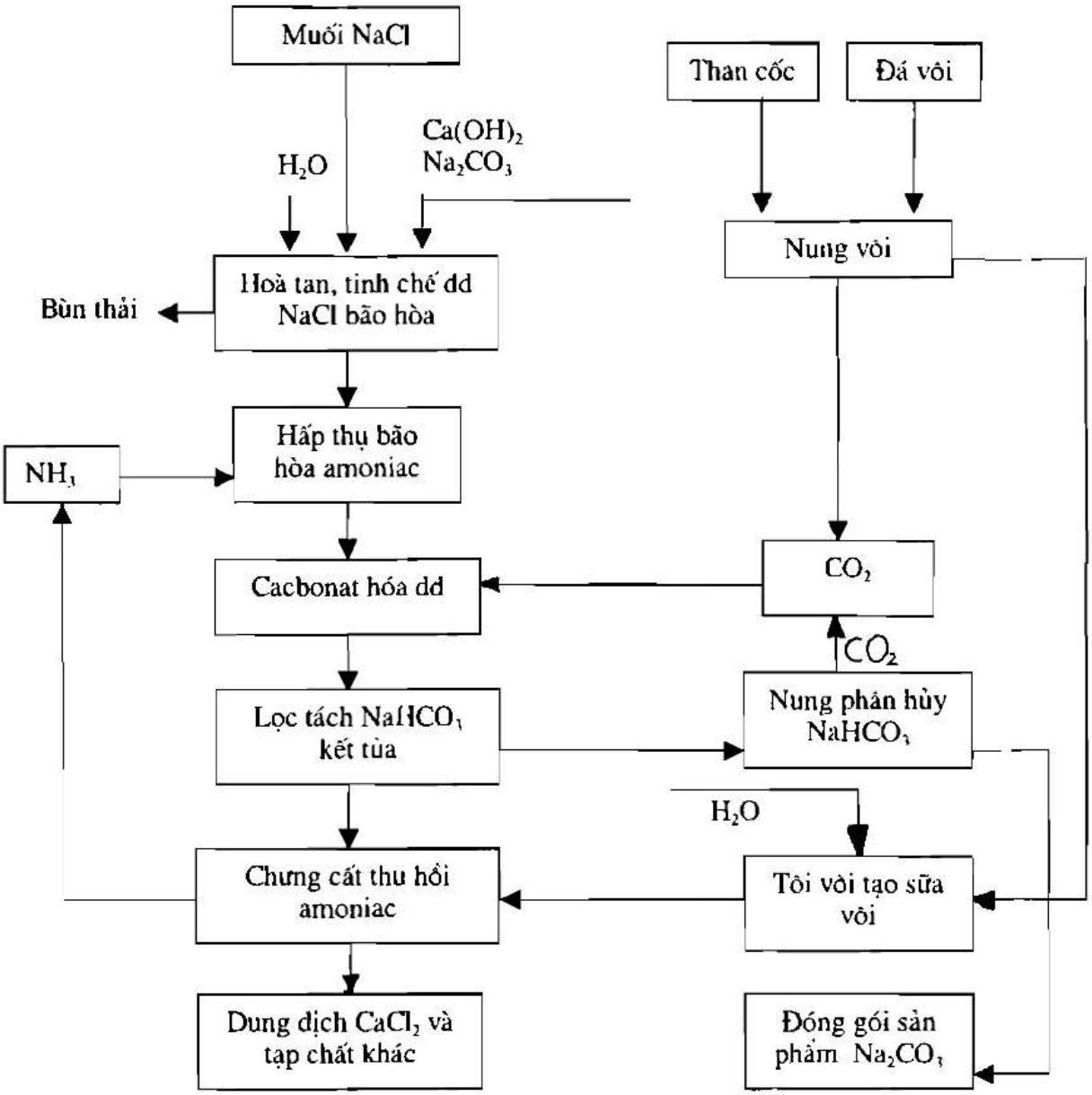
- Nung vôi để lấy CaO và CO_2 cung cấp cho sản xuất.

Dung dịch muối gần bão hòa (nồng độ khoảng 310 g/lít) sau khi được loại bỏ các ion kim loại kiềm thổ, các tạp chất cơ học và bùn lơ lửng sẽ được dẫn vào tháp hấp thụ kiểu đĩa quay để bão hòa amoniac. Amoniac lấy từ nguồn tái sinh và được bổ sung từ nguồn nguyên liệu mới được dẫn vào tháp theo hướng từ dưới đi lên và dung dịch muối được phun từ trên xuống. Dung dịch muối bão hòa amoniac đi ra từ đáy tháp hấp thụ được bơm lên tháp cacbonat hóa. Tháp này vận hành giống như tháp hấp thụ amoniac; nghĩa là pha khí được dẫn vào đi từ dưới lên và pha lỏng được phun từ trên xuống. CO_2 dùng để cacbonat hóa được lấy từ lò nung vôi hoặc từ bộ phận tận thu khí CO_2 khác. Tại đây natri hydrocacbonat được hình thành (theo phương trình 1 và 2), sau khi làm nguội dung dịch, nó sẽ được lọc tách ra và đem nung phân hủy để thu Na_2CO_3 và CO_2 (theo phương trình 3). Như vậy là chỉ một nửa khối lượng CO_2 trong bán thành phẩm $NaHCO_3$ đi vào sản phẩm, còn một nửa kia sẽ tiếp tục được quay vòng trở lại.

Phần nước cái sau khi lọc lấy $NaHCO_3$ sẽ còn chứa một lượng lớn NH_4Cl, lượng đáng kể NH_4HCO_3 và một lượng nhỏ $NaHCO_3$. Để tái sinh amoniac, trước tiên người ta sục thêm amoniac và hơi nước vào nước cái để chuyển toàn bộ muối amoni hydrocacbonat thành muối cacbonat và muối này sẽ tự phân hủy tạo ra amoniac ở nhiệt độ trên 58°C:

$$NH_4HCO_3 + NH_3 = (NH_4)_2CO_3$$

$$(NH_4)_2CO_3 = CO_2 + H_2O + NH_3$$



Hình 5.6. Sơ đồ sản xuất soda theo phương pháp Solvay.

Lượng amoniac có trong amoni clorua chiếm khoảng 70% tổng lượng amoniac sẽ được tái sinh bằng cách cho trao đổi với canxi hydroxit và đẩy ra khỏi dung dịch bằng hơi nước và được dẫn trở lại dây chuyền sản xuất.

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Từ nguyên liệu đầu là NaCl, soda được sản xuất ra và sản phẩm phụ cuối cùng là $CaCl_2$ cũng có giá trị hàng hóa còn hơn cả NaCl. Đây là một công nghệ sản xuất khép kín khá lý tưởng được E. Solvay (người Bỉ) xây dựng từ năm 1863 và cho tới nay vẫn tỏ ra ưu việt.

Bên cạnh phương pháp Solvay, như đã nhắc tới ở trên, còn hai phương pháp quan trọng nữa là phương pháp Leblanc và phương pháp cryolit.

Phương pháp Leblanc sản xuất soda đi từ Na_2SO_4, một sản phẩm từ phản ứng trao đổi giữa NaCl và axit sunfuric bên cạnh sản phẩm quan trọng là HCl.

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$

Để tạo ra soda, người ta đem nung Na_2SO_4 với than và canxi cacbonat

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$$

Sản phẩm nóng chảy sau khi nguội được hòa tan trong nước để tách soda (tan) khỏi sản phẩm phụ không có giá trị là CaS (không tan). Phương pháp này Leblanc đã xây dựng nên từ năm 1791; sau đó được viện hàn lâm khoa học Pháp ghi chép lại còn nhà phát minh thì đã bị chết năm 1806 trong nghèo đói.

Phương pháp cryolit ít được ứng dụng hơn trừ khi nó nó được coi như là một sản phẩm phụ của một quá trình sản xuất các sản phẩm có giá trị khác; thí dụ như trong công đoạn sản xuất oxit nhôm tinh khiết cho công nghệ sản xuất nhôm kim loại bằng phương pháp điện phân muối nóng chảy (hiện nay còn được triển khai tại một vài nơi ở Mỹ). Phương pháp này đi từ cryolit và dựa trên phản ứng phân hủy cryolit ở nhiệt độ cao cùng với canxi cacbonat.

$$Na_3AlF_6 + 3CaCO_3 = Na_3AlO_3 + 3CaF_2 + 3CO_2$$

Natri aluminat hình thành sau đó được hòa tan trong nước sau đó dùng CO_2 để trung hòa sẽ thu được dung dịch soda và nhôm hydroxit trong kết tủa.

$$2Na_3AlO_3 + 3H_2O + 3CO_2 = 3Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3$$

Ưu điểm của phương pháp cryolit là sản phẩm soda rất sạch. Nếu biết tận dụng cả sản phẩm phụ là CaF_2 nữa thì đây cũng là một phương pháp tương đối kinh tế.

Soda là một trong những sản phẩm quan trọng nhất trong nền công nghiệp hóa học. Khối lượng lớn được sử dụng là cho công nghiệp thủy tinh và công nghiệp chất tẩy rửa; tiếp theo là công nghiệp giấy và bột. Một lượng nhỏ được dùng là trong công nghệ làm mềm nước công nghiệp và trong lĩnh vực dân dụng.

5.2.1.2. Sản xuất kali nitrat từ KCl và $NaNO_3$

Từ xa xưa, kali nitrat được coi như là một sản phẩm quan trọng dùng trong quốc phòng (để sản xuất thuốc nổ đen) và bảo quản thực phẩm tươi sống; nên nó là một trong những hóa chất được con người biết đến sớm nhất. Trước tiên người Trung Hoa đã tách được KNO_3 từ phân dơi để làm thuốc nổ. Ngày nay đã có nhiều phương pháp công nghiệp để sản xuất KNO_3 với khối lượng lớn và có độ tinh khiết cao. Ta có thể kể ra những phương pháp chính như phương pháp trao đổi giữa KCl và $NaNO_3$ (các sản phẩm khai thác từ mỏ), phương pháp phân hủy kali cacbonat hoặc trung hòa kali hydroxit bằng axit nitric hay khí nitơ dioxit. Trên thế giới phương pháp được coi là kinh tế nhất và được ứng dụng rộng rãi nhất là phương pháp trao đổi. Các phương pháp còn lại thường đi đôi với sự tận dụng axit nitric thải hoặc xử lý khí nitơ dioxit dư.

Công nghệ sản xuất KNO_3 bằng phương pháp trao đổi được dựa trên nguyên lý về độ tan khác nhau giữa các chất tham gia phản ứng và sản phẩm sau phản ứng:

$$KCl + NaNO_3 \rightleftharpoons KNO_3 + NaCl$$

Ta có thể xem xét sự thay đổi về độ tan theo nhiệt độ trên bảng 5.6.

***Bảng 5.6.* Độ tan theo nhiệt độ của các muối clorua và nitrat của K và Na**

Muối	Độ tan (g/100g nước) theo nhiệt độ (°C)										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$NaNO_3$	73	80	88	96	104	114	124	-	148	-	180
NaCl	35,7	35,8	36,0	36,3	36,6	37,0	37,3	37,8	38,4	39,0	39,8
KNO_3	13,3	20,9	31,6	45,8	63,9	85,5	110	138	169	202	246
KCl	27,6	31,0	34,0	37,0	40,0	42,6	45,5	48,1	51,1	54,0	56,7

Nhìn vào bảng độ tan của các muối riêng rẽ trên ta thấy ở nhiệt độ 100°C độ tan của KNO_3 lớn gấp khoảng sáu lần NaCl và bốn lần KCl. Như vậy nếu ta cho hỗn hợp theo tỷ lượng giữa $NaNO_3$ và KCl ở 100°C cho tới khi dung dịch bão hoà KNO_3 thì phần lớn Na^+ sẽ tách ra dưới dạng tinh thể NaCl. Dung dịch giàu KNO_3 khi làm lạnh ta sẽ thu được KNO_3 tinh thể. Phần nước cái lại tiếp tục được nâng nhiệt độ lên 100°C và thêm nguyên liệu đầu vào theo tỷ lượng như trên và tiếp tục quay vòng để thu sản phẩm KNO_3.

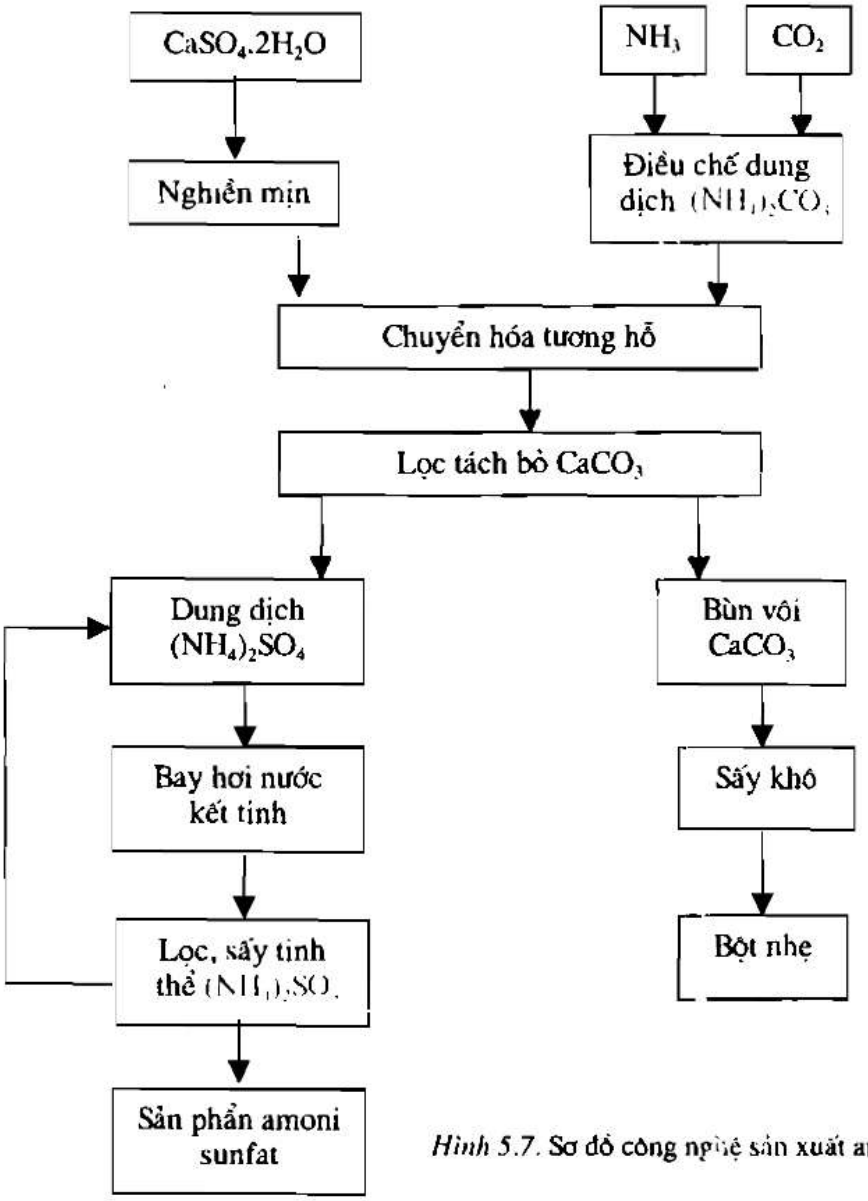
Phương pháp sản xuất này tương tự như cách sản xuất KCl từ sylvinit về mặt công nghệ và thiết bị nhưng chỉ khác nhau về bản chất hóa học. Trong sản xuất KCl từ sylvinit thì không có phản ứng hóa học nào xảy ra còn trong sản xuất KNO_3 ở đây đã xảy ra phản ứng trao đổi giữa hai muối KCl và $NaNO_3$.

5.2.1.3. Sản xuất amoni sunfat

Đây là phương pháp sản xuất dựa trên phản ứng trao đổi giữa amoni cacbonat với canxi sunfat. Sản phẩm của phản ứng là canxi cacbonat (hầu như không tan) và amoni sunfat.

$$2NH_4OH + CO_2 = (NH_4)_2CO_3 + H_2O \qquad (1)$$

$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4 \qquad (2)$$

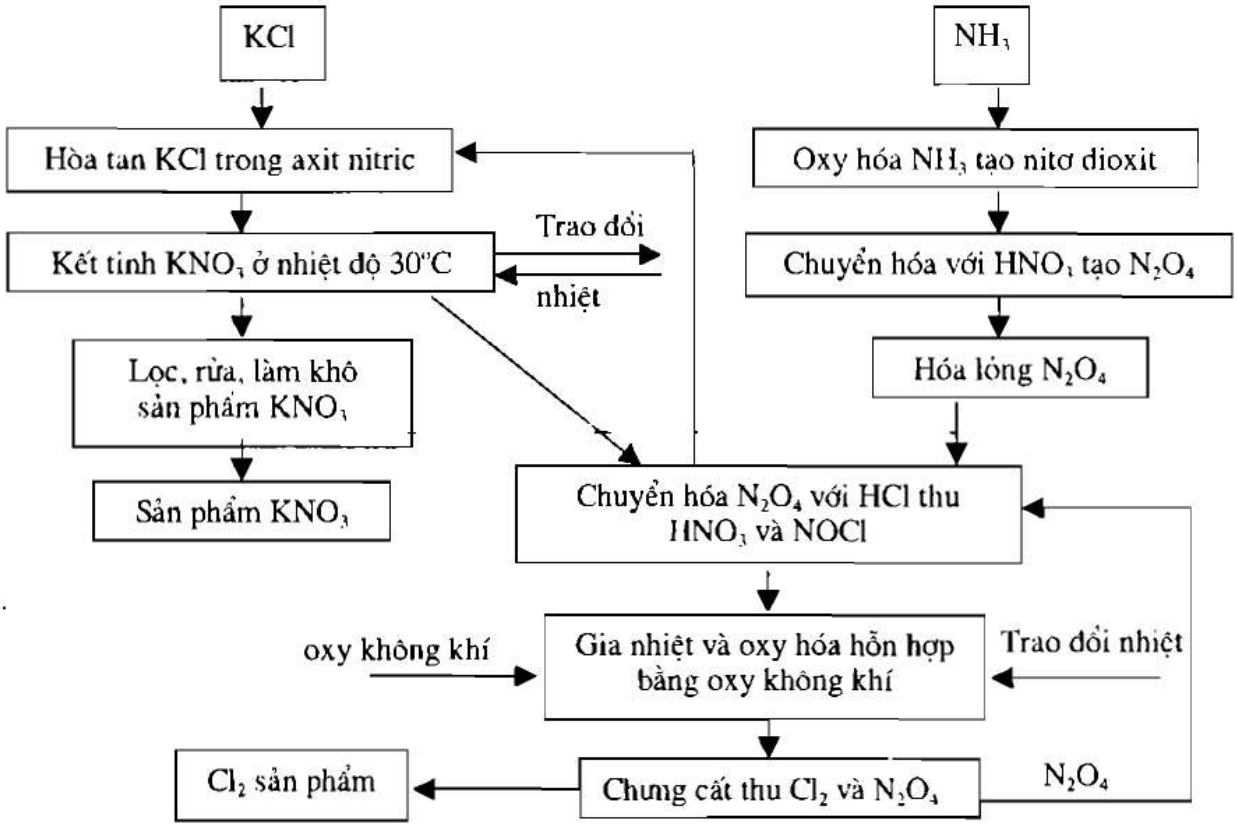


Hình 5.7. Sơ đồ công nghệ sản xuất amoni sunfat.

Quá trình sản xuất được mô tả như trên sơ đồ hình 5.7. Trước tiên người ta điều chế dung dịch amoni cacbonat từ amoniac và CO_2. Amoni cacbonat rất dễ phân hủy ở nhiệt độ trên 50^0C; cho nên khi điều chế dung dịch cần được làm lạnh tốt. Thạch cao sau khi đã nghiền mịn được trộn với dung dịch amoni cacbonat vừa điều chế tạo hỗn hợp huyền phù. Hỗn hợp được khuấy đều liên tục. Do tích số tan của canxi cacbonat nhỏ hơn nhiều so với canxi sunfat cho nên cân bằng của phương trình (2) luôn luôn chuyển dịch về phía bên phải. Trong suốt quá trình trao đổi, nồng độ của ion NH_4^+ không thay đổi; nồng độ của ion CO_3^{2-} giảm dần tới giá trị cân bằng của tích số tan điều kiện của $CaCO_3$. Đặc biệt ở đây nồng độ SO_4^{2-} tăng dần đã làm cho nồng độ của ion Ca^{2+} càng giảm xuống nhỏ hơn nhiều so với nồng độ cân bằng của nó trong dung dịch $CaSO_4$ bão hòa. Quá trình này đã tạo điều kiện cho phản ứng (2) xảy ra gần như hoàn toàn và làm tăng độ tinh khiết của sản phẩm amoni sunfat.

Trước đây amoni sunfat được dùng khá phổ biến làm phân đạm bón cho cây trồng, song vì nó có phản ứng axit, làm chua hóa đất trồng, đặc biệt đối với các vùng nước ít lưu thông cho nên hiện nay chỉ được sử dụng một cách hạn chế. Mặt khác hàm lượng đạm trong amoni sunfat không cao (khoảng 21% theo N) nên nó dần bị thay thế bằng các loại phân đạm khác có nhiều ưu điểm hơn như amoni nitrat, ure hay phân bón tổng hợp NPK.

5.2.1.4. Sản xuất KNO_3 từ KCl và HNO_3



Hình 5.8. Sơ đồ công nghệ sản xuất KNO_3 từ KCl và HNO_3.

Ngoài phương pháp trao đổi sản xuất KNO_3, trong thực tế còn một phương pháp nữa sản xuất KNO_3 cùng với Cl_2 từ KCl và HNO_3 với quy trình khép kín rất được chú ý. Cơ sở của phương pháp dựa vào các phương trình phản ứng sau:

$$2KCl + 2HNO_3 = 2KNO_3 + 2HCl$$

$$2HCl + 2N_2O_4 = 2NOCl + 2HNO_3$$

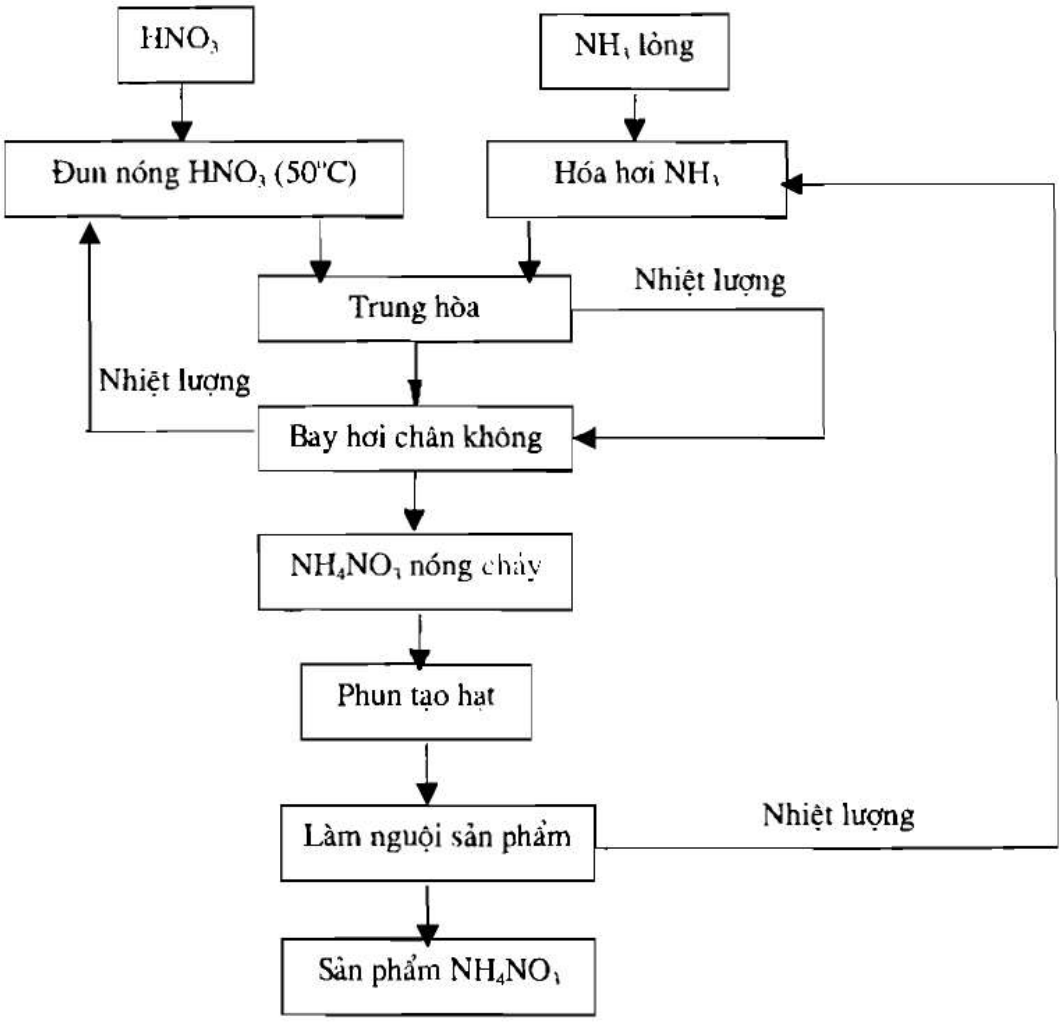
$$2NOCl + O_2 = N_2O_4 + Cl_2$$

$$2KCl + N_2O_4 + O_2 = 2KNO_3 + Cl_2$$

Sơ đồ công nghệ của phương pháp này có thể nghiên cứu trên hình 5.8.

5.2.2. Các phương pháp tổng hợp khác

5.2.2.1. Tổng hợp amoni nitrat từ NH_3 và HNO_3



Hình 5.9. Sơ đồ công nghệ sản xuất NH_4NO_3.

Nguyên lý của phương pháp là dựa trên phản ứng trung hòa axit nitric bằng amoniac.

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3 + 148\ kcal$$

Nhiệt do phản ứng sinh ra sẽ được tận dụng để cô đặc dung dịch amoni nitrat và làm nóng chảy sản phẩm. Thông thường trong sản xuất, người ta tiến hành tổng hợp amoni nitrat dưới áp suất 0,25 đến 0,35 MPa. Sơ đồ công nghệ sản xuất được mô tả trên hình 5.9.

5.2.2.2. Công nghệ sản xuất ure (NH_2CONH_2)

Ure hiện nay được coi là một trong những loại phân đạm có hàm lượng nitơ cao nhất (46 %) và được dùng rộng rãi trong sản xuất nông nghiệp. Mặt khác ure còn là một trong những hóa chất đầu quan trọng trong sản xuất formandehyt, melamin cung cấp cho công nghiệp sản xuất chất dẻo, nhựa và nhiều dẫn xuất khác. Chính vì lý do đó mà ure được sản xuất khá nhiều trên thế giới.

Sản xuất ure được đi từ nguyên liệu đầu là NH_3 và CO_2 và qua hai công đoạn chính là:

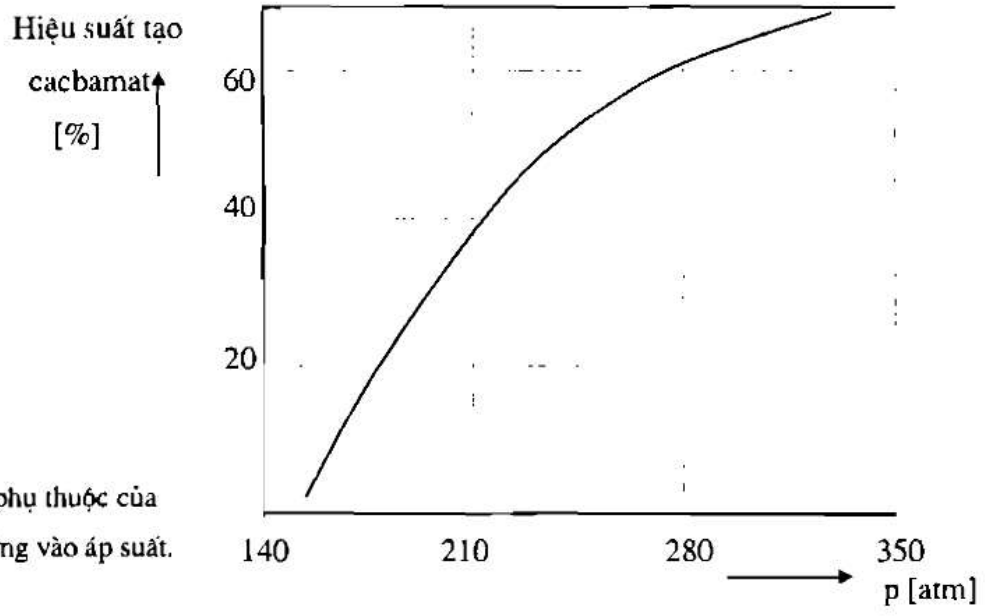
1. Tổng hợp amoni cacbamat (NH_2COONH_4).

$$2NH_3 + CO_2 = NH_2COONH_4 + 159{,}1\ kJ$$

2. Dehydrat hóa tạo thành cacbamit (ure).

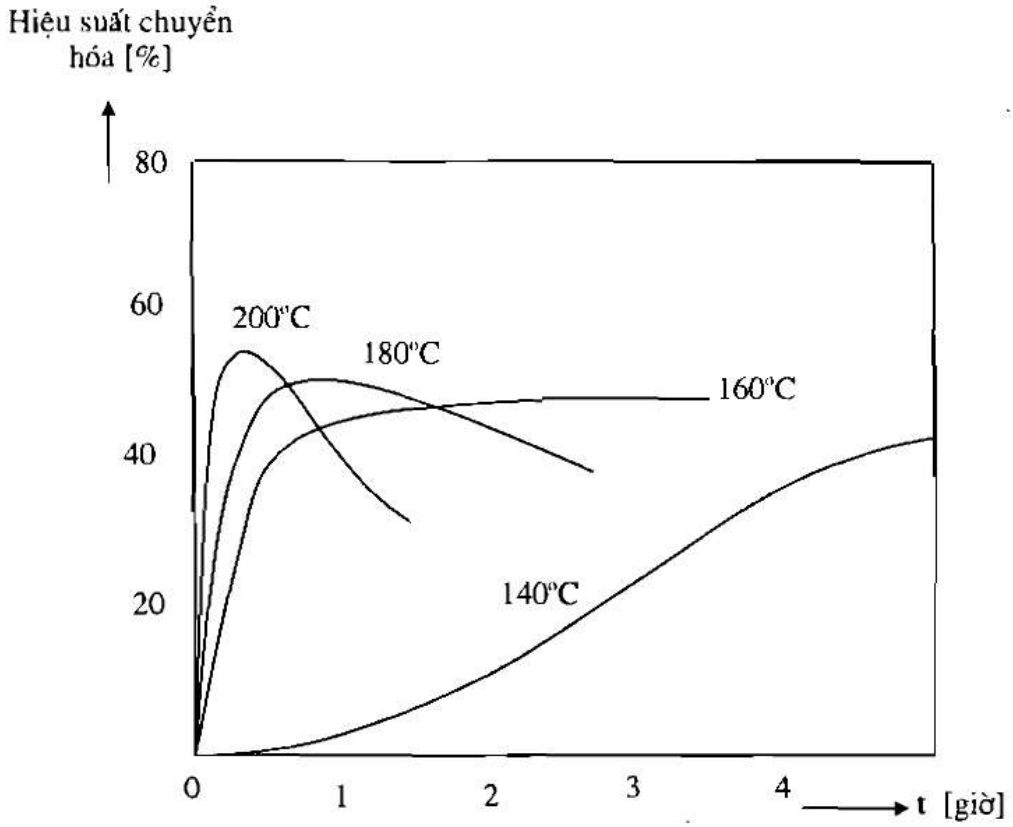
$$NH_2COONH_4 = NH_2CONH_2 + H_2O - 258\ kJ$$

Xét quá trình thứ nhất ta thấy đây là phản ứng xảy ra giữa các pha khí và là phản ứng toả nhiệt mạnh. Vì vậy sự tạo thành cacbamat xảy ra song song với quá trình giảm áp suất và tăng nhiệt độ trong vùng phản ứng. Như thế có nghĩa là áp suất trong vùng phản ứng tăng và giảm nhiệt độ sẽ có lợi cho việc tăng hiệu suất của quá trình (hình 5.10.).



Hình 5.10. Sự phụ thuộc của hiệu suất phản ứng vào áp suất.

Công đoạn thứ hai là quá trình dehydrat hóa cacbamat; đây là quá trình cần phải cấp nhiệt. Trên biểu đồ hình 5.11. là các đường cong thể hiện sự phụ thuộc của hiệu suất dehydrat hóa cacbamat vào thời gian dehydrat ở các nhiệt độ khác nhau. Ở nhiệt độ 140°C ta thấy hiệu suất dehydrat tăng dần theo thời gian và không có sự phân hủy sản phẩm. Nhưng muốn đạt tới hiệu suất tối đa có thể chấp nhận được phải mất một khoảng thời gian rất dài. Điều này không phù hợp trong điều kiện sản xuất. Ở nhiệt độ 160°C thì hiệu suất dehydrat hóa đạt cực đại sau hơn hai giờ và ở nhiệt độ 200°C hiệu suất đạt cao nhất và chỉ sau nửa giờ. Nhưng điều cần lưu ý ở đây là trong môi trường nhiệt độ càng cao (trên 180°C) thì sự phân hủy của sản phẩm cacbamit diễn ra càng mạnh. Điều này sẽ làm giảm hiệu quả sản xuất.

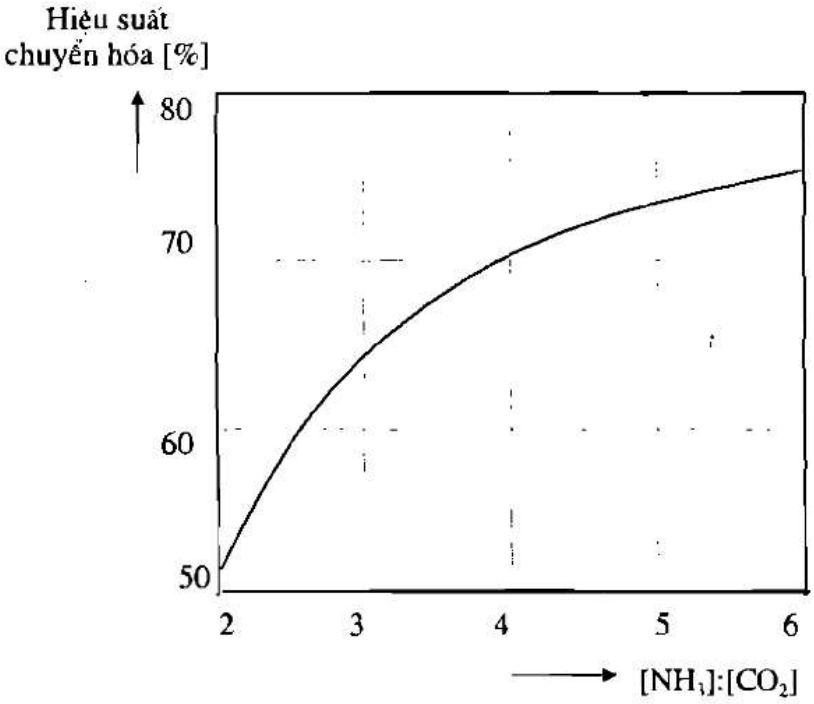


Hình 5.11. Sự phụ thuộc của hiệu suất chuyển hóa vào thời gian tại các nhiệt độ khác nhau.

Trong quá trình dehydrat hóa lượng nước sinh ra sẽ bị tích tụ lại. Điều này không có lợi, vì đến một lúc nào đó khi hàm lượng nước tăng cao, phản ứng có thể bị chuyển hóa theo hướng ngược lại. Chính vì vậy mà người ta liên tục phải tách nước bằng cách chưng cất. Hơi nước được ngưng tụ lại và được sử dụng vào việc hấp thụ hơi amoniac thừa và amoniac phân hủy từ sản phẩm trung gian là cacbamit và amoni cacbonat tận dụng. Phần lớn lượng amoniac dư, amoniac và CO_2 phân hủy được dẫn trở lại tháp tổng hợp đầu tiên.

Thực tế cho thấy, hiệu suất của phản ứng tạo thành amoni cacbamat phụ thuộc rất nhiều vào lượng dư amoniac. Ngược lại nồng độ cacbondioxit hầu như không ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển hóa. Như biểu đồ trên hình 5.12 ta thấy tỷ lệ mol giữa NH_3 và CO_2 càng tăng thì hiệu suất chuyển hóa càng tăng. Nhưng trong sản xuất chỉ có thể chấp nhận tới một tỷ lệ nhất định mà thôi; vì còn phải cân đối với hiệu quả và giá thành của cả quá trình sản xuất. Thông thường tỷ lệ được sử dụng là $NH_3 : CO_2 : H_2O$ bằng 4,5 : 1,0 : 0,5 và hiệu suất chuyển hóa được chấp nhận là 62%.

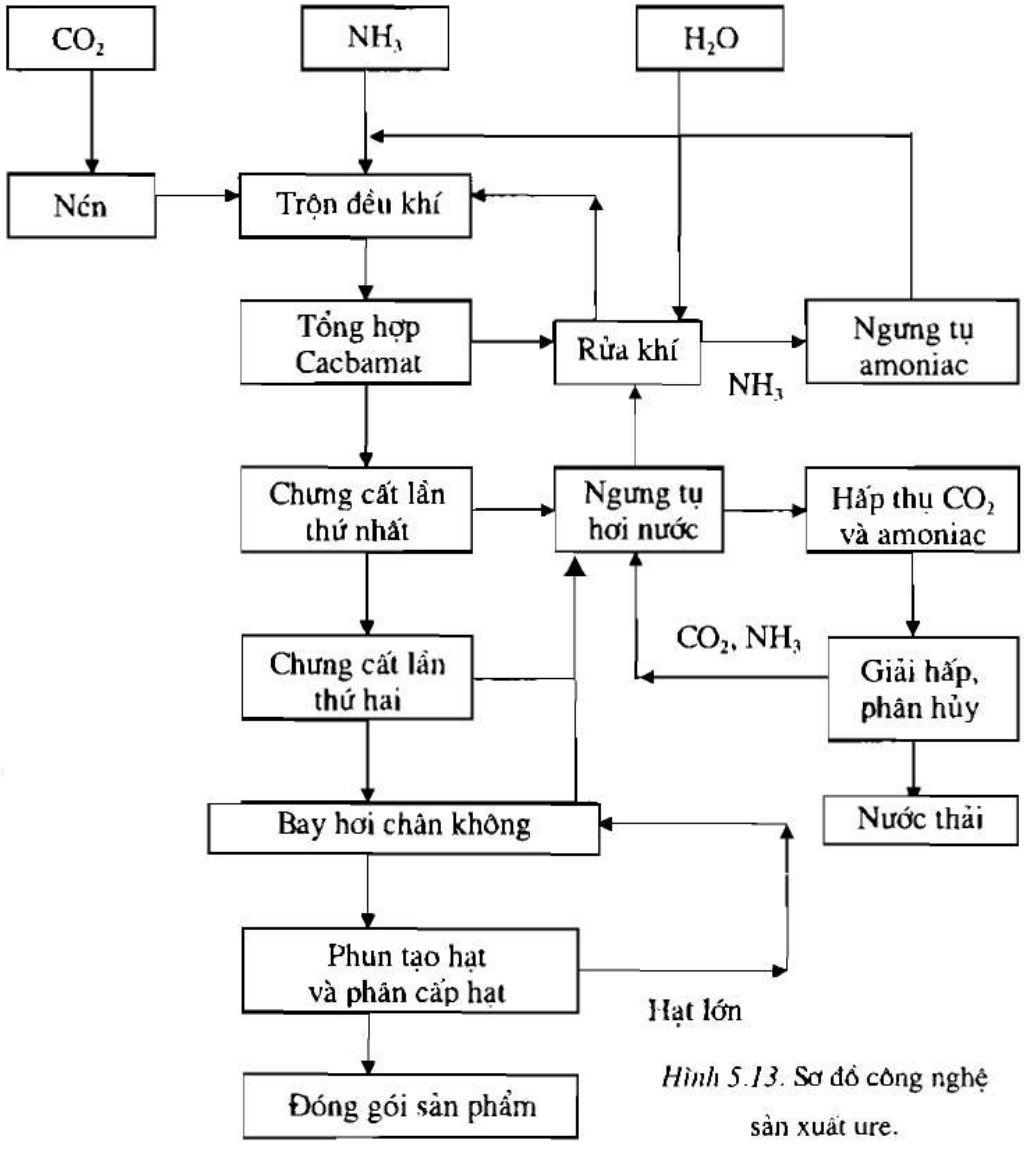
Quá trình sản xuất ure được mô tả trên sơ đồ hình 5.13. Theo quy trình này thì amoniac và CO_2 được nén và trộn đều sau đó được đưa vào tháp tổng hợp. Tại đây áp suất được giữ ở khoảng 20 MPa và nhiệt độ là 185°C. Sau thời gian phản ứng từ 40 đến 45 phút, hiệu suất chuyển hóa đã đạt được khoảng 62%, hỗn hợp nóng chảy có thành phần 30 - 31% ure, 21 - 22% amoni cacbamat, 33 - 34% amoniac dư, 16 - 17% nước được tháo ra và hạ áp suất xuống khoảng 1,8 đến 2,0 MPa và được đem đi chưng tách nước lần một. Pha khí từ tháp chưng thứ nhất chứa 75 - 76% amoniac, 21 - 22% CO_2 và khoảng 3% nước được dẫn vào buồng rửa khí. Tại đây một phần amoniac và CO_2 tác dụng với nhau và được giữ lại trong pha nước. Pha khí đi ra từ buồng rửa khí là amoniac gần như nguyên chất được dẫn trở lại bồn chứa NH_3 nguyên liệu. Pha nước được dẫn lại vào buồng trộn khí ban đầu.



Hình 5.12. Ảnh hưởng của tỷ lệ nồng độ NH_3 và CO_2 tới hiệu suất chuyển hóa.

Dịch lỏng từ tháp chưng thứ nhất đã có hàm lượng ure từ 60 đến 61%, 4 - 5% amoni cacbamat, 6 - 7% amoniac và 29 - 30% nước tiếp tục được dẫn vào tháp chưng thứ hai. Pha khí đi ra từ tháp chưng thứ hai có thành phần amoniac 55 - 56%, CO_2 24 - 25%, H_2O 20 -21% được đưa qua bộ phận ngưng tụ. Dịch ngưng tụ được dẫn trở lại tháp rửa khí và phần khí sau ngưng tụ được dẫn qua tháp hấp thụ. Tại tháp hấp thụ, NH_3 và CO_2 sẽ được hấp thụ, làm giàu và tạo thành muối amoni cacbonat; sau đó sẽ được phân hủy tạo thành amoniac và CO_2 dẫn trở lại bộ phận ngưng tụ. Nước thải ra hầu như không còn chứa amoniac.

Dung dịch ure đi ra từ tháp chưng thứ hai được tiếp tục đem bay hơi chân không cho đến khi có nồng độ ure tới 98 - 99% thì được dẫn vào tháp phun tạo hạt. Sản phẩm ure hạt trước khi đóng gói được phân cấp; những hạt lớn hơn 3mm sẽ được loại bỏ khỏi sản phẩm và được đưa trở lại bộ phận bay hơi chân không. Ure sản xuất theo phương pháp này cũng đã được áp dụng ở nước ta tại Công ty Phân đạm Hà Bắc.



Hình 5.13. Sơ đồ công nghệ sản xuất ure.

URE tinh khiết là những tinh thể không màu có tỷ trọng 1,335 tấn/m^3, có nhiệt độ nóng chảy 132,4 °C. Khi nhiệt độ lên quá nhiệt độ nóng chảy, ure bị phân hủy. Đầu tiên tạo thành amoni xyanat sau đó tiếp tục phân hủy thành hydro-xyanic và amoniac; đồng thời hydroxyanic sẽ tác dụng với ure để tạo ra biure.

$$NH_2CONH_2 \longrightarrow NH_4CNO \longrightarrow HCNO + NH_3$$

$$HCNO + NH_2CONH_2 = NH_2CONHCONH_2$$

URE tan trong nước rất tốt và phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ dung dịch.

5.2.2.3. Công nghệ sản xuất supephotphat đơn

Supephotphat đơn thường được gọi là phân supe lân hay phân lân. Trong tự nhiên, các muối photphat thường tồn tại dưới dạng rất ít tan cùng với các kim loại kiềm thổ, đặc biệt là canxi. Chính vì độ tan của chúng kém như vậy cho nên cây cối không thể lấy được photpho từ những khoáng tự nhiên đó cho sự tồn tại và sinh trưởng của mình được. Trong các muối canxi photphat thì độ tan tăng dần từ canxi photphat - $Ca_3(PO_4)_2$ đến canxi hydrophotphat - $Ca(HPO_4)$ và canxi dihydrophotphat - $Ca(H_2PO_4)_2$. Vì lý do đó mà canxi dihydrophotphat được gọi là "superphosphate". Supephotphat có hai loại; supephotphat đơn và supephotphat kép. Về mặt hóa học thì chúng hoàn toàn giống nhau, đều là canxi dihydrophotphat; nhưng về mặt thành phần cũng như công nghệ sản xuất thì khác nhau cơ bản. Supephotphat đơn chứa tới khoảng 50% canxi sunfat; còn supephotphat kép chứa tới trên 80% là canxi dihydrophotphat và lượng canxi sunfat là không đáng kể trong sản phẩm.

Supephotphat đơn được sản xuất trực tiếp từ quặng photphat và axit sunfuric. Ở Việt Nam, do chúng ta có mỏ apatit (floapatit) rất lớn tại Lào Cai cho nên Công ty Supephotphat Lâm Thao sản xuất supe lân chủ yếu đi từ nguyên liệu này. Quá trình sản xuất được thực hiện qua các công đoạn sau:

1.Đập, nghiền, gia công nguyên liệu apatit;

2.Trộn quặng mịn với axit sunfuric;

3.Trộn đảo hỗn hợp phản ứng trong buồng hóa thành,trung hòa đợt 1

4. Ủ, đảo trộn supephotphat, trung hòa đợt 2;

5. Đóng gói và xuất kho supephotphat.

Cơ sở lý thuyết công nghệ sản xuất supephotphat đơn là phản ứng chuyển hóa apatit bằng axit sunfuric. Thực chất của quá trình chuyển hóa này là sự xảy ra gần như đồng thời hai phản ứng hóa học; một là phản ứng trao đổi giữa axit sunfuric và apatit để hình thành axit photphoric và hai là phản ứng tạo thành supephotphat từ axit photphoric và apatit. Gộp cả hai quá trình lại ta có phương trình thu gọn như sau:

$$2Ca_5(PO_4)_3F+7H_2SO_4 + 6,5H_2O = 3Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + 7CaSO_4.0,5H_2O + 2HF$$

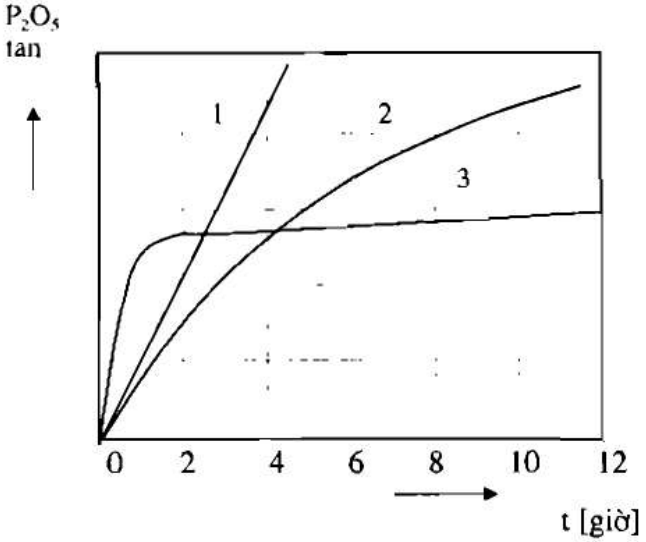
Như trên phương trình phản ứng ta thấy, sản phẩm sinh ra là hai muối ít tan. Đây là một trong những khó khăn mà các nhà công nghệ cần phải giải quyết. Khi các sản phẩm ít tan sinh ra ào ạt sẽ bao bọc xung quanh các hạt apatit dưới dạng các tinh thể nhỏ, mịn; chúng sẽ ngăn cản sự tấn công của axit vào các phần tử phía trong và sự khuếch tán của các sản phẩm từ trong ra ngoài. Ngược lại, nếu các tinh thể muối ít tan nói trên hình thành chậm sẽ có kích thước lớn hơn, lớp bao bọc sẽ xốp hơn, sẽ tạo điều kiện thuận lợi hơn cho phản ứng phân hủy tiếp theo đối với các phân tử phía bên trong vỏ bọc (minh hoạ trên hình 5.14.). Những hiện tượng nêu trên phụ thuộc rất mạnh vào nồng độ axit sunfuric ban đầu và nhiệt độ của hỗn hợp trong suốt quá trình xảy ra phản ứng.

Trong buồng trộn, khi quặng apatit tiếp xúc với axit sunfuric sẽ xảy ra các phản ứng chính:

(1) $$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 + 2,5H_2O = 3H_3PO_4 + 5CaSO_4.0,5H_2O + HF$$

(2) $$Ca_5(PO_4)_3F + 7H_3PO_4 + 5H_2O = 5Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + HF$$

và các phản ứng phụ đặc trưng của các tạp chất có trong quặng như silic với hydroflorua, các khoáng cacbonat với axit, sự chuyển hóa qua lại của các sản phẩm sau phản ứng đầu tiên... Tốc độ phân hủy quặng theo thời gian sẽ giảm dần và trong buồng trộn nhiệt độ sẽ tăng do xảy ra các phản ứng toả nhiệt.



Hình 5.14. Đường động học đặc trưng của sự phân hủy apatit:

1. phản ứng không có sự tạo màng bao bọc;
2. phản ứng tạo màng thẩm thấu;
3. phản ứng tạo màng không thẩm thấu.

Thành phần các pha hình thành trong sản xuất supephotphat có thể chia ra như sau:

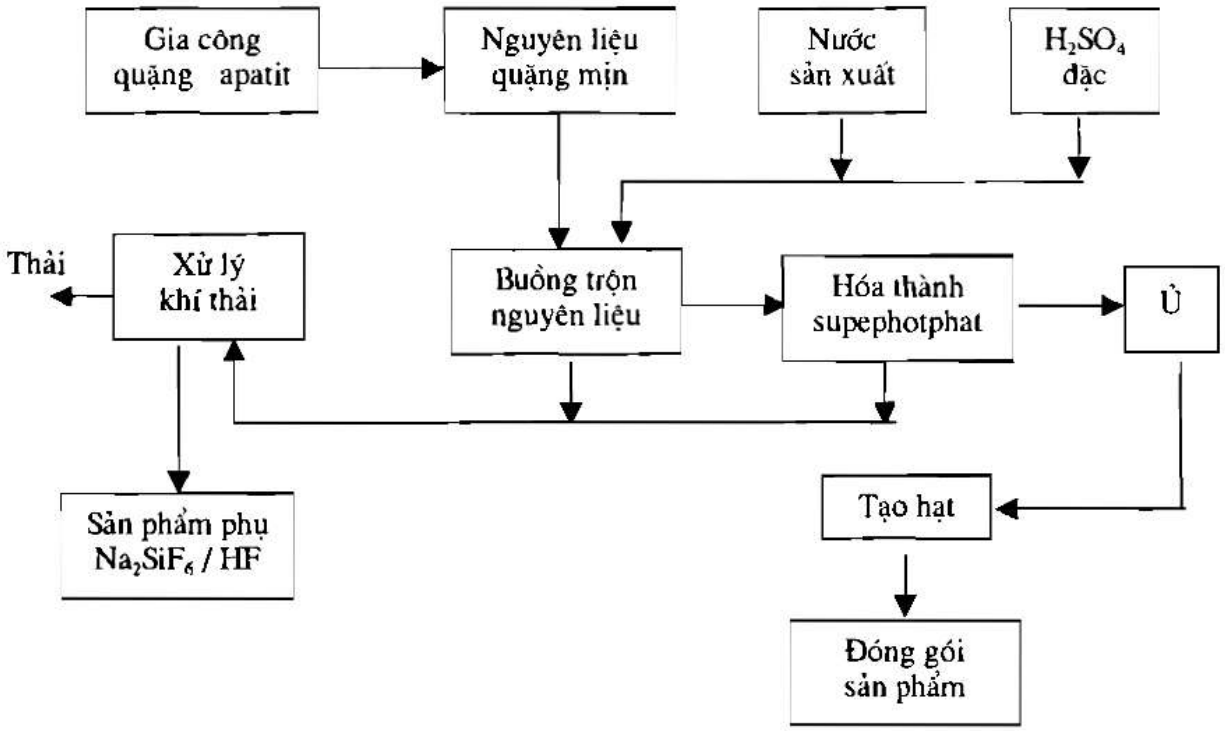
+ Pha rắn gồm có: - $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$

- $CaSO_4$
- Apatit chưa phân hủy
- Các hợp chất và tạp chất không tan khác.

+ Pha lỏng gồm có:
- Dung dịch axit sunfuric (thời gian đầu)
- Dung dịch axit photphoric bão hòa $Ca(H_2PO_4)_2$
- Dung dịch $Ca(H_2PO_4)_2$ bão hòa và các muối tan khác.

+ Pha khí gồm có: - HF, SiF_4, CO_2 và hơi nước.

Do đặc thù của quá trình phản ứng tạo supephotphat như trình bày ở trên cho nên trong quy trình sản xuất, sự đảo trộn mạnh và liên tục là rất quan trọng đối với chất lượng sản phẩm. Mặt khác tốc độ phản ứng càng về sau càng chậm cho nên thời gian trong buồng hóa thành và thời gian ủ phải kéo dài nhất định để phản ứng xảy ra hoàn toàn. Muốn thời gian phản ứng ngắn lại, người ta thường tính toán sao cho có một lượng dư axit nhất định trong suốt quá trình phản ứng; sau đó sẽ trung hòa chủ yếu bằng ngay apatit hoặc đôi khi bằng amoniac (điều này sẽ có lợi cho người sử dụng phân bón vì được thêm một lượng đạm).



Hình 5.15. Sơ đồ công nghệ sản xuất supephotphat đơn.

Nhiệt độ trong suốt quá trình phản ứng đóng một vai trò rất quan trọng. Như ta thấy, pha lỏng là những dung dịch bão hòa có độ nhớt rất lớn. Nếu nhiệt độ trong khối vật chất đang phản ứng thấp thì sự khuếch tán của các chất sẽ chậm lại và hậu quả là thời gian để phản ứng xảy ra hoàn toàn sẽ rất dài. Nếu nhiệt độ quá cao thì sẽ làm nước bay hơi mạnh, dẫn tới thiếu nước kết tinh, các chất rắn sẽ kết tủa bao bọc lấy các hạt apatit ngăn cản các quá trình phản ứng hóa học xảy ra tiếp theo; kết quả cũng không kém phần tồi tệ. Bên cạnh đó sự kết tinh lại và đóng vón cũng gây khó khăn cho sản xuất; song trong sản xuất supephotphat dạng viên nếu biết tận dụng hiện tượng này để tạo hạt thì lại là điều hết sức hữu ích (tạo hạt trong thời gian supephotphat đóng vón).

Quy trình sản xuất supephotphat đơn được mô tả trên hình 5.15.

5.2.2.4. Công nghệ sản xuất supephotphat kép

Supephotphat kép, như đã nhắc tới ở phần trên, về thành phần hóa học không khác gì supephotphat đơn, chúng chỉ khác nhau về thành phần vật chất trong sản phẩm và về quy trình sản xuất. Tùy thuộc vào thành phần nguyên liệu mà hàm lượng P_2O_5 trong supephotphat kép dao động từ 45 đến 51% với 42 đến 48% P_2O_5 hữu hiệu ; trong khi đó supephotphat đơn chỉ có từ 14 đến 21% P_2O_5 hữu hiệu. Hàm lượng $CaSO_4$ trong supephotphat kép chỉ vào khoảng 3 đến 6%, trong khi đó trong supephotphat đơn là 50 đến 55%. Về mặt công nghệ chúng khác nhau ở chỗ, supephotphat đơn thực hiện quá trình phân hủy quặng bằng axit sunfuric và không loại bỏ canxi sunfat ra khỏi sản phẩm còn supephotphat kép thì tiến hành phân hủy quặng bằng axit photphoric.

Các phản ứng xảy ra khi phân hủy quặng trong quá trình sản xuất supephotphat kép cũng bao gồm phản ứng chính là phản ứng tạo thành supephotphat và các phản ứng phụ khác của tạp chất với axit photphoric.

$$Ca_5(PO_4)_3F + 7H_3PO_4 + 5H_2O = 5Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + HF + 31,6\ kcal$$

$$CaCO_3 + 2H_3PO_4 = Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + CO_2$$

$$R_2O_3 + 2H_3PO_4 + H_2O = 2[RPO_4.2H_2O]$$

Quy trình sản xuất supephotphat kép cũng gần giống như trong sản xuất supephotphat đơn. Trước tiên quặng mịn được rót đồng thời cùng với axit photphoric vào buồng trộn với lượng axit bằng 100 đến 110% so với định lượng chuẩn theo các phương trình phản ứng. Sau đó là các công đoạn đảo trộn, trung hòa, ủ để các phản ứng xảy ra hoàn toàn và hoàn thành sản phẩm.

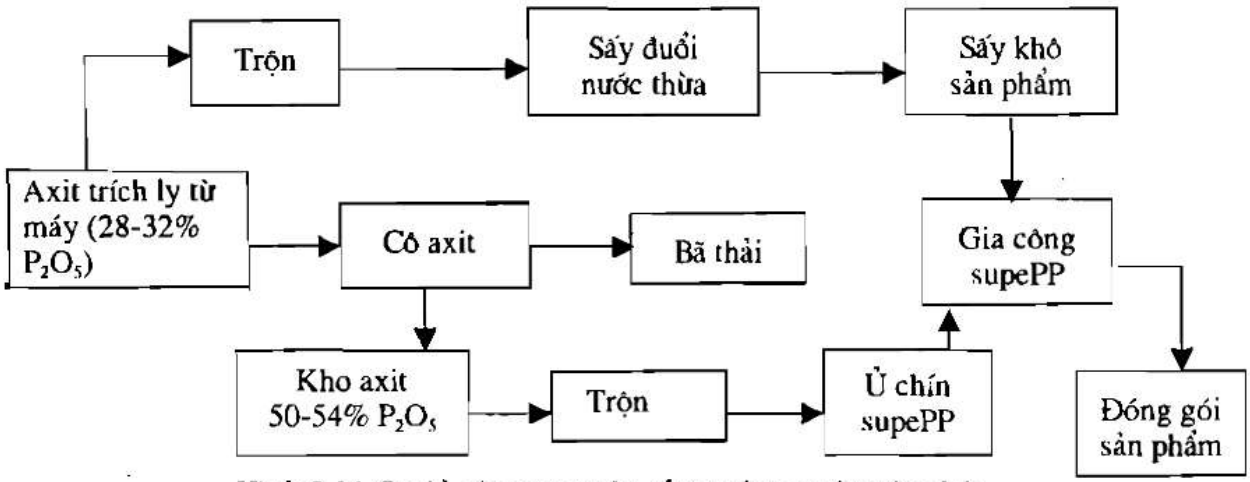
Giai đoạn đầu quá trình phân hủy xảy ra rất nhanh, sau đó chậm dần do nồng độ axit photphoric trong pha lỏng giảm xuống. Giai đoạn này sẽ kết thúc khi pha lỏng bão hòa canxi

dihydrophotphat. Trong thực tế sản xuất, giai đoạn này chỉ kéo dài trong khoảng từ 5 đến 10 phút.

Giai đoạn hai tiếp theo là giai đoạn phản ứng đi kèm với sự kết tinh của các dạng canxi photphat, hình thành các lớp vỏ muối bao bọc xung quanh hạt quặng chưa phân hủy hết. Màng này ngăn cản quá trình xâm nhập của axit vào bên trong các hạt quặng và sự khuếch tán các sản phẩm sau phản ứng ra ngoài. Do đó sự phân hủy của các phân tử apatit bên trong vỏ muối xảy ra rất chậm. Mặt khác sự hòa tan của các muối canxi vào dung dịch chứa axit photphoric trong phần không gian giữa các hạt chất rắn cũng gặp cản trở không kém do sự khuếch tán chậm của ion từ bề mặt hạt quặng ra ngoài. Tốc độ kết tinh và thành phần muối trong lớp vỏ bọc phụ thuộc vào nhiệt độ phản ứng và nồng độ của axit photphoric ban đầu. Về cơ chế cũng gần giống như trong sản xuất supephotphat đơn.

Trong sản xuất người ta thường sử dụng axit có nồng độ 50 đến 57% theo P_2O_5 với công nghệ có phòng hóa thành và 28 đến 40% P_2O_5 cho công nghệ không có phòng hóa thành. Điều này nhằm đáp ứng yêu cầu về việc bảo đảm tốc độ phân hủy quặng. Vì ở công nghệ có phòng hóa thành do sử dụng axit có nồng độ cao cho nên thời gian cần thiết để apatit phân hủy hết sẽ dài hơn và phải đảo trộn liên tục giống như trong sản xuất supephotphat đơn. Còn khi sử dụng axit có nồng độ thấp thì quá trình phân hủy quặng xảy ra khá nhanh do không hoặc có nhưng chỉ xảy ra cục bộ hiện tượng tạo các vỏ bọc xung quanh hạt quặng. Song do lượng nước nhiều cho nên phải có quá trình sấy để đuổi nước ra khỏi sản phẩm trước khi hoàn thành. Vì thế mà công nghệ không có phòng hóa thành cũng không tỏ ra ưu việt hơn so với công nghệ có phòng hóa thành.

Như vậy khi triển khai sản xuất supephotphat kép người ta có thể đi từ hai loại axit có nồng độ khác nhau (đặc và loãng) tùy theo ý đồ của nhà sản xuất. Sơ đồ công nghệ sản xuất có thể tham khảo trên hình 5.16.



Hình 5.16. Sơ đồ các công nghệ sản xuất supephotphat kép.

Mặc dầu trong thực tế phương pháp sản xuất đi từ axit có nồng độ cao được ưa chuộng hơn song vẫn tồn tại phương pháp sản xuất đi từ axit có nồng độ thấp do điều kiện công nghệ ở từng nơi và từng lúc khác nhau. Về mặt dây chuyền thiết bị công nghệ, đối với sản xuất supephotphat kép cũng tương tự như đối với sản xuất supephotphat đơn; tuy nhiên sẽ có một số thay đổi cho phù hợp. Việc thay đổi này nhằm giải quyết hai vấn đề khác biệt là thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng hình thành supephotphat kép ngắn hơn và khả năng đóng rắn của nó trong các thiết bị cũng cao hơn.

5.2.2.5. Công nghệ sản xuất phân bón tổng hợp NPK

Phân tổng hợp NPK thường được sản xuất theo phương pháp phân hủy quặng apatit bằng axit nitric. Lượng axit dư được trung hòa bằng amoniac; công việc này không những để trung hòa mà còn là làm tăng hàm lượng N trong sản phẩm. Cuối cùng lượng kali được thêm vào dưới dạng KCl. Công nghệ sản xuất phân tổng hợp NPK được mô tả như trên hình 5.17.

Phân NPK đòi hỏi thành phần các nguyên tố nitơ (N), photpho (P) và kali (K) đạt một tỷ lệ nhất định. Nhưng công nghệ sản xuất NPK theo phương pháp phân hủy quặng apatit bằng axit nitric thì tỷ lệ CaO/P_2O_5 còn quá cao để đáp ứng được đòi hỏi về hàm lượng N, P và K trong sản phẩm cuối cùng. Chính vì thế mà đã tồn tại nhiều phương pháp tách loại canxi ra khỏi hỗn hợp trung gian.

Phương pháp thứ nhất là làm lạnh và kết tinh $Ca(NO_3)_2$ ngay sau khi phân hủy quặng. Bằng cách này tỷ lệ CaO/P_2O_5 tính theo nguyên liệu là 3,5/1,0 đã giảm xuống chỉ còn 2/1.

Phương pháp thứ hai là trong khi phân hủy quặng bằng axit nitric, người ta cho thêm axit sunfuric vào với một tỷ lệ nhất định. Canxi sunfat ít tan hơn được tạo thành và sẽ được tách ra khỏi dung dịch.

$$2Ca_5(PO_4)_3F + 7H_2SO_4 + 6,5H_2O = 7CaSO_4.0,5H_2O + 3Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + 2HF$$

$$Ca(NO_3)_2 + H_2SO_4 + 0,5H_2O = CaSO_4.0,5H_2O + 2HNO_3$$

Phương pháp thứ ba được sử dụng là tạo kết tủa canxi cacbonat đồng thời với việc trung hòa sản phẩm trung gian bằng amoniac. Kết tủa được tách ra bằng cách lọc thông thường.

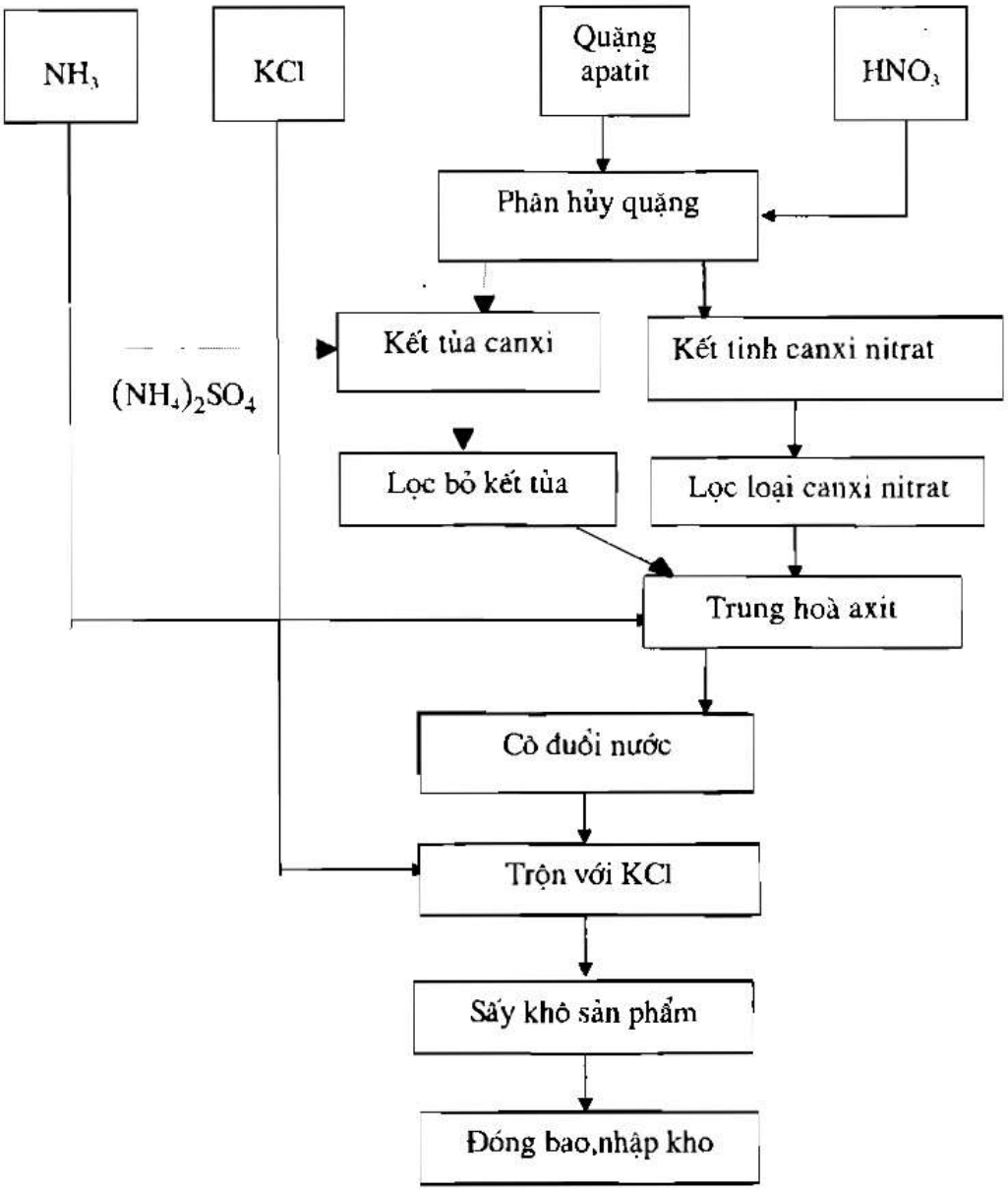
$$Ca(NO_3)_2 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2NH_4NO_3$$

Ngoài ra để loại canxi người ta còn dùng amoni sunfat để thực hiện phản ứng trao đổi với canxi nitrat. Sản phẩm thạch cao - $CaSO_4.2H_2O$ - hình thành rất dễ tách ra khỏi dung dịch.

$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O = CaSO_4.2H_2O + 2NH_4NO_3$$

Với phương pháp thứ hai và thứ ba có thể loại canxi ra khỏi sản phẩm tùy theo yêu cầu của sản xuất.

Để tăng thêm hàm lượng photpho trong phân NPK, người ta có thể cho thêm axit photphoric vào dây chuyền sản xuất trước khi thực hiện công đoạn trung hòa bằng amoniac.



Hình 5.17. Sơ đồ công nghệ sản xuất phân tổng hợp NPK.

5.3. CÔNG NGHỆ OXY HÓA ĐIỆN HÓA SẢN XUẤT MỘT SỐ MUỐI VÔ CƠ

Điện phân oxy hóa thực chất là quá trình oxy hóa anot. Trong quá trình oxy hóa trên bề mặt anot các chất cần oxy hóa sẽ phóng điện tử sang anot để trở thành các dạng có mức oxy hóa cao hơn. Đối với mỗi chất khác nhau sẽ xảy ra các phản ứng điện cực theo những cơ chế chuyển hóa khác nhau; có sự hình thành các hợp chất trung gian rồi chuyển hóa thành sản phẩm cuối

cùng. Phương pháp oxy hóa điện hóa thường được dùng để sản xuất các hợp chất muối có thế oxy hóa khử cao và thường là không sử dụng màng ngăn.

5.3.1. Sản xuất kali clorat và peclorat

5.3.1.1. Sản xuất kali clorat

Trong công nghiệp, kali clorat được sản xuất bằng cách điện phân oxy hóa dung dịch natri clorua thành natri clorat (hút ẩm mạnh) sau đó thực hiện phản ứng trao đổi với kali clorua để thu kali clorat (ít hút ẩm).

Sự hình thành ion clorat ở đây là kết quả của cả hai quá trình: (1) quá trình oxy hóa điện hóa và (2) quá trình của các phản ứng trao đổi lẫn nhau giữa các sản phẩm điện phân đầu tiên trong dung dịch.

Quá trình đầu tiên trên các điện cực xảy ra các phản ứng:

Trên anot: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$

Trên catot: $2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2$

Sự trộn lẫn sản phẩm hình thành từ các phản ứng trên sẽ tạo ra ion hypoclorit và axit hypocloric.

$$Cl_2 + 2OH^- = ClO^- + Cl^- + H_2O$$

$$Cl_2 + OH^- = HClO + Cl^-$$

Ion hypoclorit và axit hypocloric tiếp tục tác dụng tương hỗ lẫn nhau sinh ra ion clorat theo các phản ứng sau:

$$2HClO + ClO^- = ClO_3^- + 2Cl^- + 2H^+$$

$$HClO + 2ClO^- = ClO_3^- + 2Cl^- + H^+$$

Tuy nhiên quá trình oxy hóa hóa học như trình bày ở trên chỉ xảy ra ở giai đoạn đầu của quá trình điện phân. Khi nồng độ của ClO_3^- tăng sẽ xảy ra phản ứng khử ion clorat trên catot trở về clorua.

$$ClO_3^- + 3H_2O + 6e = Cl^- + 6OH^-$$

Để tránh hiện tượng khử trên catot của clorat, trong quá trình tiếp tục điện phân, cần phải tạo ra một màng mỏng trên cơ sở hợp chất của crom bao quanh điện cực. Trong thực tế người ta chỉ cần cho vào dung dịch điện ly một lượng natri cromat với nồng độ khoảng từ 4 đến 6 gam trên lít. Khi đó phản ứng oxy hóa điện cực của ion hypoclorit tạo thành ion clorat chiếm ưu thế hoàn toàn.

$$6ClO^- + 3H_2O - 6e = 2ClO_3^- + 4Cl^- + 6H^+ + 1{,}5O_2$$

Nếu tính toán lý thuyết theo phương trình trên thì hiệu suất dòng đạt được tối đa cho sự hình thành ion clorat chỉ là 66,7%; phần còn lại 33,3% là sử dụng cho việc điện phân giải phóng ra oxy. Vì vậy sự hình thành ion clorat bằng các phản ứng oxy hóa hóa học của các sản phẩm điện phân đầu tiên có lợi hơn nhiều. Nó có thể đạt được hiệu suất dòng thậm chí tới 100%.

Trong quá trình điện phân có thể xảy ra một số phản ứng phụ như sau:

Trên catot: $ClO^- + H_2O + 2e \rightarrow Cl^- + 2OH^-$

$ClO_3^- + 3H_2O + 6e \rightarrow Cl^- + 6OH^-$

Trên anot: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e.$

Nếu anot được làm bằng platin, magnhetit hay chì dioxit thì có thể còn xảy ra sự oxy hóa tiếp theo ion clorat thành ion peclorat nữa.

$$ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + 4H^+ + 4e$$

Trong khối dung dịch điện phân cũng có thể xảy ra quá trình phân hủy hypoclorit tạo ra oxy.

$$2HClO \rightarrow 2HCl + O_2$$

Những phản ứng này luôn luôn được các nhà công nghệ tìm cách hạn chế. Catot sử dụng ở đây thường là sắt CT$_3$ và anot là graphit hoặc titan được phủ một lớp chì dioxit hoạt tính hoặc hỗn hợp oxit titan và rutheni.

Theo thời gian điện phân, nồng độ ion clorat ngày càng tăng và ngược lại thì ion clorua ngày càng giảm. Điều này sẽ làm giảm hiệu suất dòng tính trên sản phẩm clorat. Để khắc phục yếu điểm này, người ta tiến hành điện phân nhiều bậc liên tục, thường là từ 4 đến 6 bậc. Đặc trưng của một số kiểu điện phân oxy hóa sử dụng anot graphit thể hiện trên bảng 5.7.

***Bảng 5.7.* Một số thông số đặc trưng của 4 kiểu điện phân sản xuất natri clorat trong công nghiệp**

Kiểu điện phân	Dòng, kA	Thế, V	Mật độ dòng kA/m^2	Hiệu suất dòng, %	Tiêu hao H_2O làm lạnh
I	20	4,2	1,0	83 - 85	7,0 m^3/h
II	25	4,2	1,0	83 - 85	8,5 "
III	25	3,9	0,69	83 - 85	8,5 "
IV	37	4,2	1,02	82 - 84	12,5 "

Thành phần dung dịch điện ly cho quá trình điện phân oxy hóa NaCl thành $NaClO_3$ thường được chia ra làm hai loại chính: Loại 1 cho quy trình sản xuất có kèm theo công đoạn cô đặc và loại 2 cho quy trình không cô đặc.

Thành phần dung dịch điện ly "có cô đặc" tính theo g/lít:

Thành phần	Trước điện phân	Sau điện phân
pH	6 - 7	-
NaCl	280	100 - 120
$NaClO_3$	40 - 80	350 - 375
$Na_2Cr_2O_7$	3 - 6	3 - 6
Clo hoạt động	-	3 - 4

Hiệu suất dòng tính theo clorat là 80 đến 85%. Dung dịch sau khi cô đặc chứa tới 900 - 950 g/lít $NaClO_3$ và 80 - 90 g/lít NaCl.

Thành phần dung dịch điện ly cho quy trình không cô đặc tính theo g/lit:

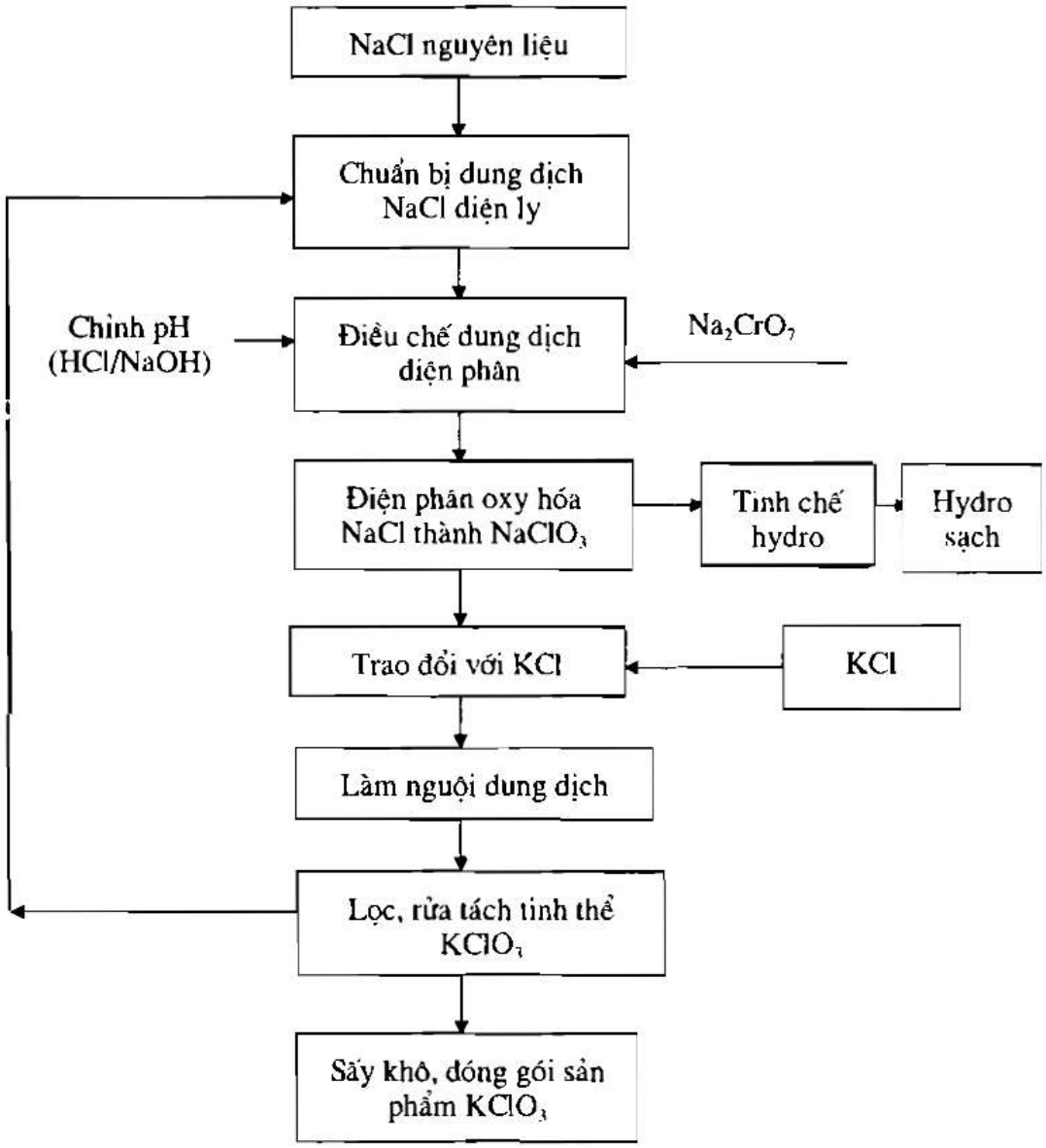
Thành phần	Trước điện phân	Sau điện phân
pH	6 - 7	-
NaCl	200	100 – 120
$NaClO_3$	340	500 – 550
$Na_2Cr_2O_7$	3 - 6	3 - 6
Clo hoạt động	-	3 - 4

Hiệu suất dòng đối với clorat là 80 đến 83%. Nồng độ NaCl và nồng độ $NaClO_3$ trong dây chuyền điện phân oxy hóa nhiều bậc thay đổi ở các bậc (6 bậc) như trên bảng 5.8.

Bảng 5.8. Nồng độ clorua và clorat trong 6 bậc liên tục (g/lit)

Bậc ĐP	Thứ nhất	Thứ hai	Thứ ba	Thứ tư	Thứ năm	Thứ sáu
NaCl	180	165	150	135	120	105
$NaClO_3$	362	395	429	462	499	530

Tiêu hao quy định cho một tấn sản phẩm $NaClO_3$ sản xuất theo phương pháp điện phân oxy hóa sử dụng điện cực graphit như sau:



Hình 5.18. Sơ đồ công nghệ sản xuất kali clorat.

Chỉ tiêu	Có cô đặc	Không cô đặc
Nguyên liệu đầu vào:		
- Muối ăn (tính cho 100% NaCl), tấn	0,55 - 0,60	0,55 - 0,60
- Soda khan (95% Na_2CO_3), kg	6 - 10	6 - 10
- Xút (100% NaOH), kg	15 - 40	15 - 40
- Axit clohydric (35% HCl), kg	80 - 100	80 - 100

- Natri dicromat, kg	4 - 6	4 - 6
- Anot graphit, kg	12 - 15	12 - 20
Tiêu hao khác:		
- Điện năng, kW h	6700 - 7300	6700 - 7300
- Năng lượng cho bay hơi, $x10^6$kJ	10,9	4,19
- Năng lượng để làm lạnh, $x10^6$kJ	-	2,5 - 3,4
- Nước, m^3	500 - 1000	100 - 200

Công đoạn cuối cùng là trao đổi giữa $NaClO_3$ với KCl để thu $KClO_3$. Đây là công đoạn sản xuất gần giống như quy trình sản xuất KCl đã trình bày ở phần trên. KCl thu được sau phản ứng trao đổi đã tương đối sạch. Nếu cần sản phẩm sạch hơn, người ta tiến hành kết tinh lại. Tiêu hao quy định cho sản xuất $KClO_3$ theo phương pháp trao đổi tính trên một tấn $KClO_3$ như sau:

Nguyên liệu đầu vào:

- Kali clorua (100% KCl), tấn	0,625
- Soda (95% Na_2CO_3), kg	5
- Xút (100% NaOH), kg	5
- Axit clohydric (31% HCl), kg	60
- Natri dicromat, kg	3

Các tiêu hao khác:

- Điện cực graphit,kg	15
- Điện năng, kWh	6500 - 6700
- Nước, m^3	200

Hiệu suất dòng trung bình đạt từ 80 đến 85%. NaCl sinh ra sau trao đổi có lẫn một ít clorat sẽ được quay vòng trở lại dây chuyền sản xuất. Tiêu hao NaCl được coi như không đáng kể.

5.3.1.2. Sản xuất kali peclorat

Sản xuất natri peclorat có thể coi như công đoạn điện phân oxy hóa có điều kiện tiếp theo của natri clorat. Điện cực được sử dụng ở đây đối với anot là platin hoặc dioxit chì kết tủa

trên đế graphit hay titan. Để giảm tiêu hao platin, hiện nay người ta thường sử dụng anot titan-platin. Khi sử dụng anot platin thì catot phù hợp là thép thường; còn nếu sử dụng anot là dioxit chì cùng với sự có mặt của cromat thì nên dùng catot là thép không gỉ.

Tại anot xảy ra phản ứng điện cực:

$$2ClO_3^- \rightarrow 2ClO_3 + 2e$$

$$2ClO_3 + H_2O \rightarrow HClO_4 + HClO_3$$

$$2ClO_3^- + H_2O \rightarrow HClO_4 + HClO_3 + 2e$$

Tại catot: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

Các phản ứng phụ có thể xảy ra trên các điện cực như sau:

Trên anot:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$$

Trên catot:

$$ClO_3^- + 3H_2O + 6e \rightarrow Cl^- + 6OH^-$$

Quá trình điện hóa oxy hóa sản xuất natri peclorat có thể tiến hành theo công nghệ gián đoạn hoặc liên tục. Hiện nay công nghệ liên tục được ưa chuộng hơn và các bể điện phân được bố trí theo sơ đồ từng bậc - cascada (thông thường là từ 4 đến 5 bậc). Sản xuất peclorat cũng được chia làm hai công đoạn. Công đoạn 1 là sản xuất natri peclorat thô và công đoạn 2 là tinh chế và hoàn thành sản phẩm cuối cùng. Một trong những quá trình tinh chế là thực hiện các phản ứng trao đổi với $NaClO_4$ với các hợp chất phù hợp để thu được sản phẩm mong muốn. Từ natri peclorat có thể trao đổi với HCl để thu axit pecloric. Cũng thông qua các phản ứng trao đổi với HCl và NH_3, người ta sẽ thu được muối amoni peclorat hay trao đổi với KCl sẽ thu được kali peclorat.

5.3.2. Sản xuất muối kali pemanganat

Hiện nay trên thế giới việc sản xuất muối pemanganat thông thường được tiến hành theo hai công nghệ chính: (1) công nghệ bán điện phân và (2) công nghệ điện phân. Ngoài ra còn có công nghệ thuần túy hóa học nữa; nhưng công nghệ này đạt hiệu quả thấp cho nên không được ứng dụng trong sản xuất công nghiệp.

5.3.2.1. Công nghệ bán điện phân

Công nghệ bán điện phân được thực hiện theo hai giai đoạn. Giai đoạn một là giai đoạn của sự chuyển hóa hóa học thuần túy. Quặng mangan (pyrolusit) sau khi nghiền nhỏ được nung

chảy cùng với KOH và oxy không khí. Trong điều kiện như vậy, mangan bốn sẽ chuyển thành mangan sáu theo phương trình phản ứng:

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 = 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

Giai đoạn hai là điện phân oxy hóa mangan sáu lên mangan bảy. Trong quá trình oxy hóa điện hóa, trên các điện cực xảy ra các phản ứng như sau:

Trên anot: $2MnO_4^{2-} \rightarrow 2MnO_4^- + 2e$

Trên katot: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

Trong công nghệ này, người ta tiến hành điện phân gián đoạn theo từng mẻ với các thông số kỹ thuật như sau:

Thành phần dung dịch đầu vào:	K_2MnO_4	200 - 250 g/lít
	$KMnO_4$	10 - 15 "
	KOH	150 - 200 "
	Nhiệt độ	30 - 70 °C
Thành phần dung dịch đầu ra:	K_2MnO_4	20 - 25 g/lít
	$KMnO_4$	200 - 225 "
	KOH	200 - 250 "
	Nhiệt độ	30 - 70 °C

Khi nồng độ pemanganat trong dung dịch đạt tới một giá trị nhất định thì tinh thể kali pemanganat ít tan sẽ được tách ra, đặc biệt là khi làm lạnh dung dịch. Sau khi lọc tách tinh thể kali pemanganat, nước cái được bổ sung thêm mangan sáu và được chuyển trở lại để điện phân. Hiệu suất dòng trong phương pháp này đạt từ 50 đến 80% tùy theo cách điện phân. Tiêu thụ điện năng tính trên một tấn sản phẩm là khoảng 700 kWh. Vật liệu làm điện cực là niken hoặc thép không gỉ. Để tránh hiện tượng khử ion MnO_4^- trên catot, người ta tạo ra mật độ dòng trên catot lớn hơn nhiều so với anot (thường là 10 lần).

5.3.2.2. Công nghệ điện phân

Điện phân oxy hóa sản xuất pemanganat dựa trên các phản ứng cơ bản sau:

Trên anot: $Mn + 8OH^- \rightarrow MnO_4^- + 4H_2O + 7e$

Trên catot: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + OH^-$

Đây là quá trình oxy hóa điện hóa hòa tan anot làm bằng mangan kim loại. Trong thực tế người ta không dùng mangan nguyên chất mà thường sử dụng feromangan chứa khoảng 78% mangan, 13% sắt, 6 đến 7% cacbon và 1,25% silic. Dung dịch điện ly để hòa tan anot ở đây được dùng là dung dịch KOH có nồng độ từ 17 đến 25%.

Điện phân trực tiếp mangan để sản xuất pemanganat nếu tính về hiệu quả kinh tế thì không bằng công nghệ bán điện phân. Vì vậy nó ít được ứng dụng hơn trong thực tế. Trừ khi feromangan thu được như là một sản phẩm phụ của các quá trình sản xuất khác.

5.3.2.3. Công nghệ hóa học thuần túy

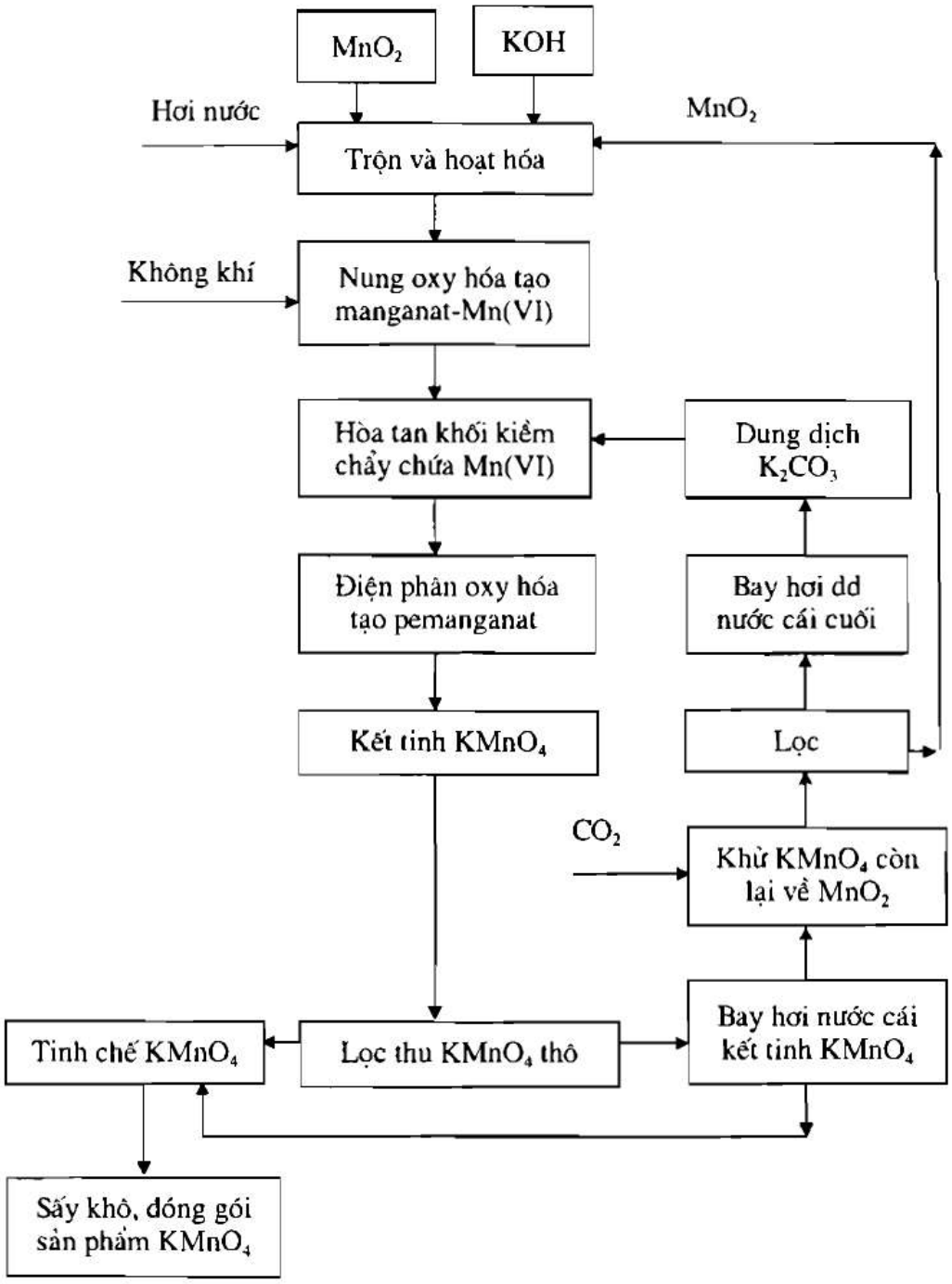
Công nghệ hóa học thuần túy cũng có công đoạn đầu tiên tạo mangan sáu giống như công nghệ bán điện phân. Để tạo ra pemanganat người ta đem cho mangan sáu tác dụng với CO_2 theo phương trình phản ứng:

$$3K_2MnO_4 + 2CO_2 \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K_2CO_3$$

Sự chuyển hóa như trên, xét về mặt đầu tư sẽ đơn giản và rẻ hơn; song tính về hiệu quả kinh tế thì không cao vì chỉ có hai phần ba manganat được chuyển thành pemanganat còn một phần ba bị chuyển trở lại thành mangan dioxit. Nếu không thực hiện chuyển hóa với CO_2 mà đem đi oxy hóa điện hóa thì có thể thu được từ 93 đến 97% pemanganat tính theo lý thuyết. Chính vì vậy mà công nghệ này ít ưu việt hơn công nghệ bán điện phân.

5.3.2.4. Công nghệ xử lý dung dịch pemanganat

Công nghệ xử lý dung dịch sau điện phân được tiến hành theo ba bước. Bước thứ nhất là làm lạnh để kết tinh pemanganat. Bước thứ hai là dùng CO_2 để chuyển hóa nốt lượng mangan sáu thành pemanganat và mangan dioxit sau đó mới tiến hành lọc để thu pemaganat thô. Bước thứ ba là tinh chế pemanganat thô để thu sản phẩm pemanganat tinh khiết và xử lý quay vòng K_2CO_3 và MnO_2. Công đoạn xử lý nước cái được tiến hành như sau: Nước cái cho bay bớt hơi nước tới khi dung dịch $KMnO_4$ có nồng độ đậm đặc, người ta đem làm lạnh để kết tinh tiếp tục thu sản phẩm pemanganat thô. Lúc này nồng độ pemanganat trong nước cái cuối cùng chỉ còn khoảng 1 g/lít, được đem khử hoàn toàn về mangan dioxit, lọc lấy kết tủa MnO_2 để đưa quay lại tái sử dụng ở công đoạn đầu tiên nung chảy cùng với kiềm. Nước cái không còn mangan được cô cạn tiếp tục đến khi nồng độ kali cacbonat đạt khoảng 50% thì dừng lại. Sản phẩm này được sử dụng để hòa tan khối kiềm chảy chứa mangan sáu từ lò nung oxy hóa với kiềm đưa ra. Sơ đồ công nghệ bán điện phân được mô tả trên hình 5.19.



Hình 5.19. Sơ đồ công nghệ bán điện phân sản xuất $KMnO_4$.

Chương 6

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT MỘT SỐ VẬT LIỆU SILICAT

Nhóm vật liệu silicat rất lớn và đa dạng, nó đã trở thành một chuyên ngành với đầy đủ ý nghĩa về khoa học và kỹ thuật. Trong khuôn khổ của giáo trình này, chúng tôi không thể làm gì hơn là giới thiệu một số công nghệ sản xuất các vật liệu silicat mang tính đại diện như thủy tinh, gốm sứ và ximăng.

6.1. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT THỦY TINH

Thủy tinh có thể coi như là một khối chất lỏng của hỗn hợp các oxit (chủ yếu là SiO_2) nóng chảy bị làm quá lạnh và đông cứng lại. Thủy tinh có các tính chất cơ lý đặc biệt khiến nó được sử dụng ở mọi nơi mọi chỗ trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Đặc biệt thủy tinh có khả năng truyền quang rất hoàn hảo đã làm phong phú thêm cuộc sống và những phát minh của loài người. Khi thủy tinh ra đời, nó đã tạo ra một cuộc cách mạng làm thay đổi lớn lao về chất trong một số lĩnh vực công nghệ, nghệ thuật và đặc biệt là trong lĩnh vực xây dựng.

Pha thủy tinh là thành phần chính hoặc phụ của hầu hết các silicat kỹ thuật. Các silicat nóng chảy có đặc tính polyme nên có độ nhớt lớn. Khi nguội dần, do có độ nhớt cao cho nên rất khó kết tinh mà thường tạo thành pha thủy tinh. Silicat tinh thể có cấu trúc mạng lưới, còn ở thủy tinh thì cấu trúc không theo một trật tự nào cả và thường được phân biệt với silicat tinh thể ở các dấu hiệu sau:

- Có tính đẳng hướng.

- Sự thuận nghịch của trạng thái nóng chảy và đông rắn mà không có sự biến đổi pha rõ ràng.

- Tồn tại những vùng nhiệt độ nóng chảy và đông cứng (vùng chuyển).

- Trạng thái pha thủy tinh kém bền so với trạng thái pha tinh thể.

Về cấu trúc của thủy tinh cho đến nay chưa thật rõ ràng. Hiện đang tồn tại hai giả thuyết.

(1). Giả thuyết tạo lưới. Giả thuyết này coi thủy tinh là hệ đồng thể, tạo nên do sự tạo lưới bất đối xứng về ba chiều không gian của các đa diện phối trí (ví dụ như tứ diện SiO_4). Các đa diện này liên kết với nhau qua nguyên tử oxy làm cầu nối.

(2). Giả thuyết của Lebedev. Ông coi thủy tinh là khối vật chất gồm các vi tinh thể của các silicat khác nhau và của SiO_2 có độ phân tán cao. Về lượng, những vi tinh thể này chỉ chiếm khoảng 20% toàn khối thủy tinh và liên kết với nhau với một chút trật tự trong lòng khối vật chất tồn tại không theo một quy luật nào cả.

Khi ở dưới nhiệt độ nóng chảy, thủy tinh có khuynh hướng dẫn tới hệ sắp xếp có trật tự. Vì vậy khi làm nguội chậm, thủy tinh có tỷ trọng lớn hơn và việc mô tả trạng thái nghiêng về giả thuyết vi tinh thể. Khi làm nguội nhanh từ trạng thái nóng chảy thì thủy tinh có tỷ trọng nhỏ hơn và việc mô tả trạng thái nghiêng về giả thuyết tạo lưới.

Tính chất của thủy tinh phụ thuộc chủ yếu vào các yếu tố về thành phần, cấu trúc và quan hệ liên kết bên trong.

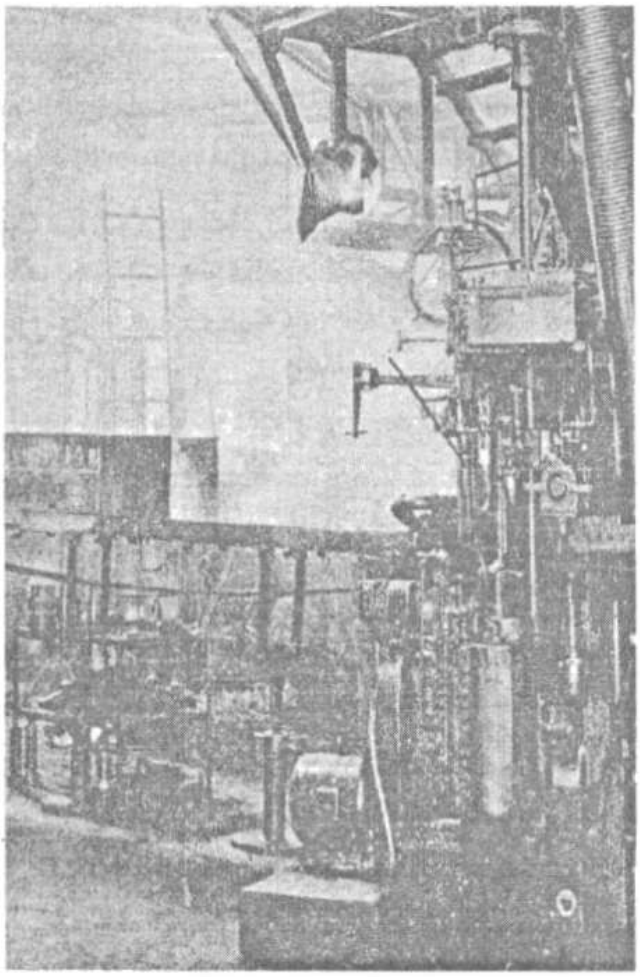
Thành phần và tính năng của các chất cơ sở để sản xuất thủy tinh được tóm tắt như trong bảng dưới:

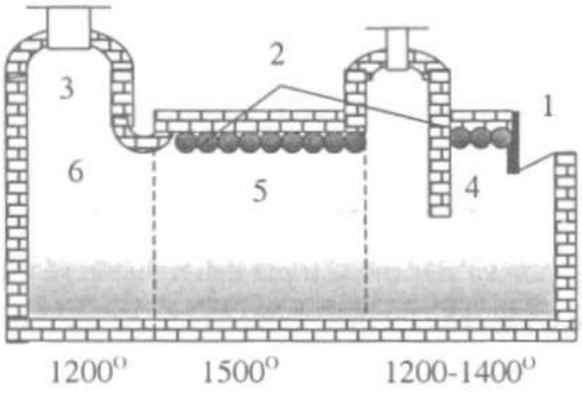
Chức năng	Các chất cơ sở cho sản xuất thủy tinh
Tạo thủy tinh	SiO_2, $NaAlSi_3O_8$, $KAlSi_3O_8$, $CaAl_2Si_2O_3$, $Na_2B_4O_7$, H_3BO_3, K_3PO_4, $Ca_3(PO_4)_2$, $Ba_3(PO_4)_2$, $AlPO_4$, As_2O_3, Sb_2O_3.
Chất làm biến đổi thủy tinh	Li_2CO_3,LiOH, Na_2CO_3, Na_2SO_4, $NaNO_3$, K_2CO_3, KNO_3, $CaCO_3$, $MgCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $BaSO_4$, MnO_2.
Chất với chức năng hỗn hợp	BeO, $MgCO_3$, Al_2O_3, ZnO, $CdCO_3$, TiO_2, $ZrSiO_4$, ThO_2, CeO_2
Chất tạo màu	Các oxit của các nguyên tố chuyển tiếp như: Fe, Co, Ni, Cr, U, Sn, Cu, Ag, Au, Pt, Se, Cd.

Nói chung thành phần cơ bản của thủy tinh thông thường là:

$$mR_2O - nRO - pRO_2 (R_2O_3)$$

Hình ảnh một lò thủy tinh công nghiệp





Mô hình mặt cắt

Hình 6.1. Cấu tạo cơ bản của một lò bể:

1. cửa nạp liệu; 2. đầu phun đốt nhiên liệu; 3. cửa lấy thủy tinh ra để tạo hình; 4. vùng tạo silicat (1200-1400°C); 5. vùng tạo pha đồng nhất (1500°C); 6. vùng lấy thủy tinh ra (1200°C).

Trong đó R_2O là oxit kim loại kiềm, RO là oxit kim loại kiềm thổ, PbO... và RO_2 là oxit silic, nhôm, bo... Một công thức phối liệu đơn giản của thủy tinh là cát thạch anh (khoảng 70 đến 75%), đá vôi, fenspat, borat, Na_2CO_3, PbO và $MgCO_3$. Mỗi loại thủy tinh có một công thức phối liệu riêng và chất lượng của thủy tinh đặc biệt phụ thuộc vào quy trình nấu.

Quá trình sản xuất sản phẩm thủy tinh thường bao gồm các bước sau:

- Chuẩn bị phối liệu
- Nấu chảy lỏng tạo thủy tinh
- Tạo pha đồng nhất và làm trong
- Tạo hình
- Làm nguội - tôi
- Xử lý và gia công hoàn thành sản phẩm.

Từ xa xưa thủy tinh đã được nấu từng mẻ trong các lò nồi sử dụng nhiên liệu là than, than đá. Đến nay các kiểu lò nồi thường vẫn được dùng để nấu các chế phẩm thủy tinh đặc biệt hoặc trong các cơ sở tư nhân, nghệ nhân sản xuất các đồ thủ công và mỹ nghệ bằng thủy tinh.

Trong công nghiệp, người ta tiến hành nấu thủy tinh trong các lò bể với dung tích hàng trăm tới hàng nghìn tấn và vận hành liên tục. Bể nấu được xây bằng gạch chịu lửa và vài năm mới phải sửa chữa một lần. Cấu trúc cơ bản của một lò bể được mô tả trên hình 6.1.

Quá trình nấu thủy tinh trong lò bể xảy ra như sau: Phối liệu được đưa vào lò theo cửa (1). Khi được nung nóng lên tới 250 - 300°C, chúng bắt đầu hình thành các cacbonat kép; khi lên tới khoảng 900°C, bắt đầu quá trình tạo silicat và giải phóng khí CO_2 và O_2. Khi nhiệt độ đạt tới 1200 - 1400°C ở vùng nấu chảy thủy tinh (4), khối vật chất nóng chảy tạo thành silicat đồng thể. Để đồng nhất dung dịch nóng chảy ở vùng tạo pha thủy tinh đồng nhất (5), người ta thường phải tăng nhiệt độ lên trên 1500°C. Sau khi tạo được pha đồng nhất, muốn đem tạo hình thì lại phải hạ nhiệt độ xuống dưới 1200°C mới đủ độ dẻo để gia công tạo hình; quá trình này xảy ra ở vùng lấy thủy tinh ra (6). Thủy tinh lấy ra để gia công từ cửa (3).

Để làm kính tấm, người ta tiến hành kéo theo phương pháp cán như sau: Thủy tinh từ vùng cuối lò có nhiệt độ khoảng 1200°C được lấy ra những "thuyền" chứa để đưa vào giá kéo. Từ đây thủy tinh được bắt vào hai hàng con lăn sắp thẳng đứng. Những con lăn này quay với tốc độ đều nhau sẽ kéo thủy tinh thành một tấm kính phẳng. Ở phía trên cùng khi kính đã cứng, người ta sẽ cắt thành những tấm có kích thước phù hợp; đây là sản phẩm cuối cùng của các nhà máy kính. Phương pháp này ít tốn kém hơn song độ phẳng của mặt kính kém cho nên chỉ phục vụ cho mục đích xây dựng là chủ yếu.

Muốn có những tấm kính có độ phẳng cao, người ta phải kéo và cán kính theo kiểu nằm ngang trên bề mặt một khối kim loại hoặc hợp kim nóng chảy (như thiếc hoặc hợp kim của thiếc chẳng hạn). Nhiệt độ nóng chảy của khối hợp kim này phải nằm trong vùng nhiệt độ chuyển pha của thủy tinh.

Để tạo ống, người ta tiến hành theo phương pháp thổi và kéo liên tục như kiểu thổi màng PE. Còn hầu hết các dụng cụ, đồ vật khác bằng thủy tinh đều được gia công tạo hình bằng cách thổi trong khuôn hoặc ép cơ khí tự động hoặc thủ công. Do thủy tinh có vùng chuyển pha (vùng dẻo hóa) khá rộng cho nên có thể gia công nối, hàn gắn và tạo hình những chi tiết phức tạp cũng như các tác phẩm nghệ thuật bằng thủy tinh.

6.2. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT ĐỒ GỐM

Gốm là vật liệu vô cơ phi kim loại được tạo nên do khối vật chất gồm các hạt nhỏ, mịn của các chất rắn được nung tới nhiệt độ gần nóng chảy (nhiệt độ thiêu kết), kết dính vào nhau, sau khi để nguội cả khối sẽ đông cứng lại. Hình dạng của đồ gốm được giữ nguyên như khi chúng được tạo hình trước khi nung.

Những tính chất quan trọng của gốm là bền nhiệt, không tan trong nước, hầu như không tan trong các dung dịch axit, bazơ và muối, chịu áp lực tốt, dẫn nhiệt và dẫn điện kém nhưng dòn, khó gia công thành dạng sợi hay những hình dạng phức tạp.

Người ta quen chia gốm ra làm hai loại: gốm thô và gốm tinh. Gốm thô gồm gốm xây dựng như gạch, ngói; gốm chịu lửa và gốm gia dụng (như nồi, niêu, chum, vại...). Gốm tinh gồm có đồ sứ, gốm kỹ thuật (gốm silicat và phi silicat như gốm oxit, gốm cacbua, borua). Do những tính chất ưu việt khác của gốm như áp điện, siêu dẫn, chịu mài mòn cao... mà gốm còn được quan tâm nhiều trong các lĩnh vực khoa học và kỹ thuật khác nhau.

Nguyên liệu chung nhất để sản xuất gốm thông thường gồm ba loại chính:

- Chất dẻo hóa khi hợp nước: các loại khoáng sét;

- Các chất trơ: cát, cao lanh, samot...

- Chất chẩy, trợ chẩy khi nung: cacbonat kim loại kiềm, kiềm thổ, fenspat...

Công nghệ sản xuất gốm thô rất đơn giản như sản xuất gạch, ngói, đồ sành, đồ đất nung... bao gồm ba công đoạn chính là chuẩn bị nguyên liệu gốm, gia công tạo hình và nung tạo sản phẩm. Nguyên liệu để sản xuất gốm thô thường chỉ là đất sét. Nguyên liệu sau khi khai thác về được nghiền, cán nhuyễn với nước để có độ dẻo nhất định; sau đó đem gia công tạo hình. Chúng ta thường thấy có hai phương thức gia công tạo hình chính là ép theo khuôn và nặn vuốt trên bàn xoay. Sản phẩm sau tạo hình được hong khô được gọi là phôi mộc. Phôi mộc có thể để nguyên đem nung hoặc tráng men rồi mới nung ta thu được hàng mộc hay hàng men (hàng da lươn). Nung đồ gốm thô không cần bao thơi và nhiệt độ nung thường là xung quang 1000^{0}C.

Sản xuất gốm tinh phức tạp hơn nhiều; ở đây chúng ta xem xét một công nghệ cụ thể là sản xuất các sản phẩm sứ. Thành phần phối liệu của sứ đơn giản nhất là sét (cao lanh) 50%, cát (thạch anh) 25% và trường thạch (fenspat) 25%. Nếu nâng thành phần fenspat lên thì nhiệt độ thiêu kết của sứ sẽ giảm xuống. Ngược lại, nếu nâng thành phần thạch anh lên hay thay một phần thạch anh bằng nhôm oxit thì nhiệt độ thiêu kết sẽ tăng lên. Ngoài ra để tạo nên các tính chất khác nhau của vật dụng hay vật liệu sứ, người ta có thể thêm vào phối liệu những phụ gia khác nhau hoặc thay đổi thành phần của phối liệu.

Sau khi nghiền thô phối liệu, hỗn hợp được nghiền tinh (nghiền bi ướt) cho tới khi đạt độ mịn theo yêu cầu, người ta tiến hành gia công tạo hình. Gia công tạo hình có ba cách: (1) đổ khuôn, (2) ép khuôn và (3) nặn, vuốt bằng tay. Đồ vật (phôi) sau khi tạo hình được phơi hoặc sấy khô; sau đó được gọt, sửa và chuốt lại. Phôi khô tiếp tục được vẽ trang trí và tráng men. Cuối cùng là thiêu kết trong lò. Nhiệt độ thiêu kết thông thường là từ 1200 đến 1400°C. Riêng công

đoạn trang trí các đồ sứ có thể tiến hành sau khi thiêu kết sau đó chỉ cần "hấp" lại ở nhiệt độ thấp hơn để hình trang trí chảy dính liền vào lớp men có sẵn. Công nghệ này thường được gọi là công nghệ màu nhẹ lửa. So với màu nặng lửa (nung ở nhiệt độ trên 1200^{0}C) thì màu nhẹ lửa phong phú và dễ gia công hơn nhiều; song vì thế nó cũng kém giá trị hơn.

Màu trong trang trí đồ gốm sứ là những oxit kim loại mang màu (thí dụ như coban màu xanh lam, crom xanh lý, uranyn màu vàng, sắt màu nâu đỏ...) được trộn với men trắng và vẽ lên phôi sứ trước khi nung hoặc hấp. Khi men chảy, màu sẽ hiện lên bóng và dính liền với phôi. Riêng màu kim loại như vàng kim thì người ta phải trộn muối tan của vàng với dầu thông để vẽ hoặc in lên đồ sứ (hoặc đồ thủy tinh cũng tương tự). Khi nung, chất hữu cơ cháy sẽ khử vàng về dạng kim loại và dính chặt vào lớp men sứ tạo ra những trang trí bằng vàng kim.

6.3. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT XIMĂNG

Ximăng là chất kết dính thủy lực quan trọng nhất hiện nay. Tính chất của ximăng phụ thuộc vào thành phần phối liệu (hay các modun) của các cấu tử và các phụ gia cần thiết. Khi phân tích thành phần hóa học của ximăng thông thường ta thu được kết quả như trên bảng 6.1.

Bảng 6.1. **Thành phần hoa học thông thường của ximăng Portland, [%]**

Thành phần	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Còn lại
Hàm lượng	59 - 67	16 - 26	4 - 9	2 - 6	0,3- 3,0	0,5- 2,5	0,1- 0,8

Nguyên liệu đầu để sản xuất ximăng Portland chủ yếu là từ đất sét và đá vôi. Các phối liệu đưa vào sản xuất sao cho đảm bảo được giá trị của các modun thủy lực, modun silicat và modun nhôm oxit đều bằng hai là tốt nhất. Điều này liên quan đến sự hình thành các thành phần khoáng học sau này trong ximăng. Các modun được tính theo công thức dưới đây với giá trị phần trăm của các cấu tử.

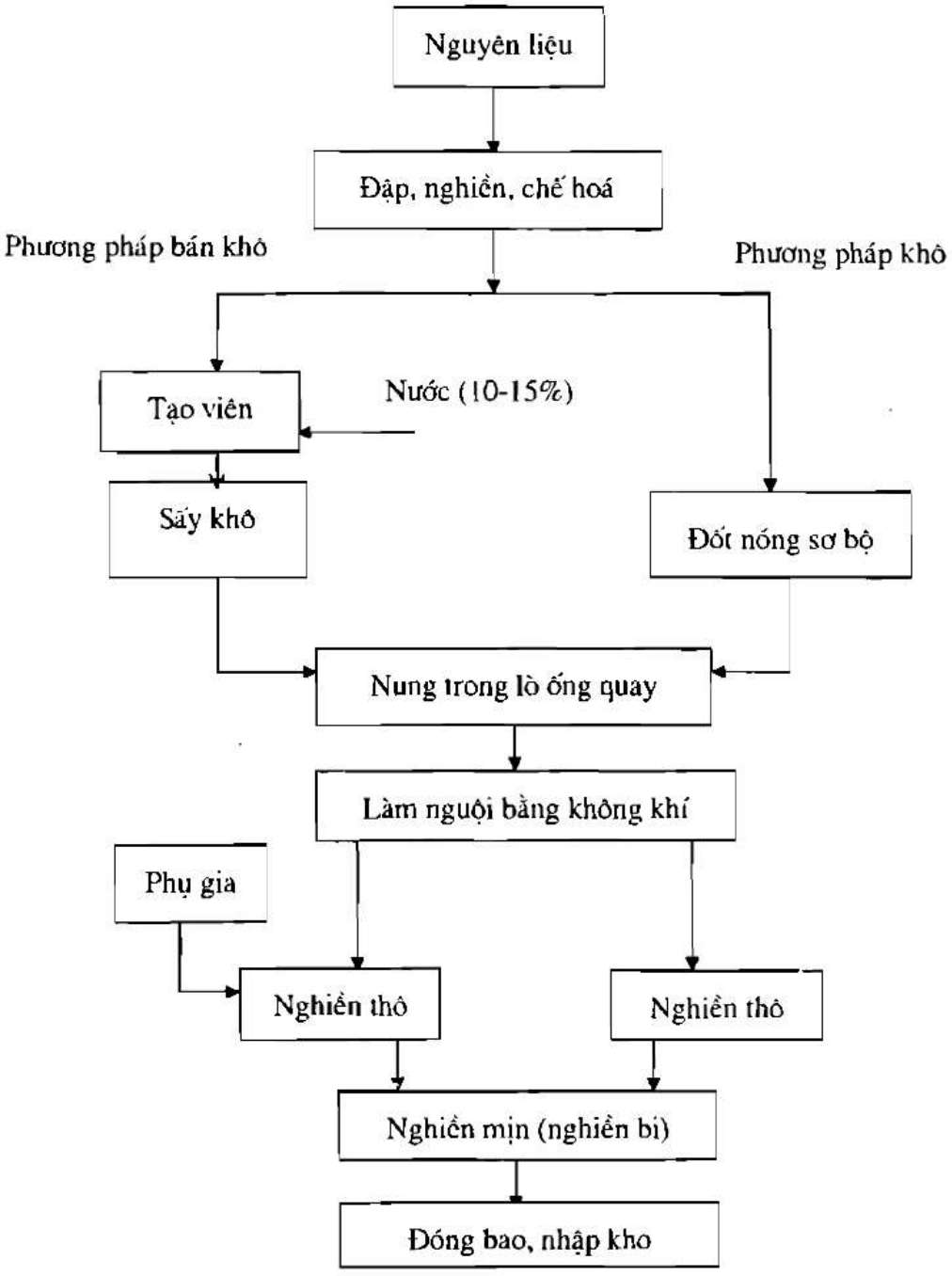
Modun thủy lực: $$HM = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Modun silicat: $$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Modun nhôm: $$AM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

Từ nguyên liệu đầu có ba phương pháp sản xuất ra ximăng: (1) phương pháp khô, (2) phương pháp bán khô và (3) phương pháp ướt. Hiện nay trên thế giới phương pháp ướt ít được sử dụng vì tốn nhiều năng lượng. Sơ đồ công nghệ sản xuất ximăng theo phương pháp khô và bán

khô được mô tả trên hình 6.2. Trước tiên nguyên liệu được chế hoá và nghiền thành bột và trộn đều. Đối với phương pháp bán khô thì được tạo viên trước (với 10 đến 15% nước), còn với phương pháp khô thì được đưa ngay vào vùng sấy sau đó đi vào lò nung quay để tạo clinke. Trong lò, nhiên liệu (than bột hoặc dầu) được phun đốt cùng không khí từ phía cuối lò lên và phối liệu đi từ phía đầu lò xuống.

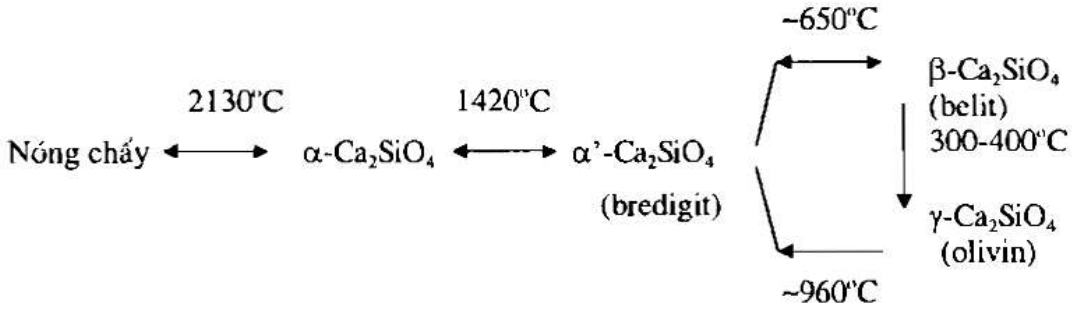


Hình 6.2. Sơ đồ công nghệ sản xuất ximăng Portland.

Quá trình lý hóa xảy ra trong lò có thể tóm tắt như sau: Ở vùng nhiệt độ đến 200°C chủ yếu là quá trình tách nước tự do (độ ẩm) trong nguyên liệu.

Sự tách nước liên kết xảy ra hoàn toàn khi nhiệt độ đạt tới 950°C. Các quá trình khác xảy ra cụ thể là ở 700°C bắt đầu tạo monocanxi aluminat, từ 900°C đến 1000°C xảy ra quá trình phân hủy cacbonat, từ 1000°C đến 1300°C là vùng tạo tricanxi aluminat và từ 1300°C bắt đầu quá trình tạo tricanxi silicat và ferit. Trong vùng nóng nhất của lò (từ 1300 đến 1500°C) chủ yếu là phản ứng tạo tricanxi silicat. Đồng thời ở đây cũng tạo ra sự chuyển pha. Sự xuất hiện pha lỏng lúc này là rất quan trọng: nó là thành phần để kết dính các phần tử khoáng mới hình thành lại với nhau, đồng thời với sự quay của lò, hỗn hợp khoáng tạo thành các viên clinke.

Một trong những quá trình biến đổi của canxi silicat theo nhiệt độ có thể mô tả như sơ đồ dưới đây:



Clinke ra khỏi lò còn có nhiệt độ rất cao. Người ta thường dùng dòng không khí thổi qua để làm nguội. Dòng không khí sau khi trao đổi nhiệt sẽ nóng lên và được dẫn vào đốt với nhiên liệu hoặc để sấy nóng phối liệu ban đầu. Clinke nguội được đem nghiền mịn thành ximăng.

Ximăng khi hợp nước sẽ xảy ra quá trình đóng rắn. Trong đó xảy ra các phản ứng của các khoáng với nước, sự hòa tan các khoáng và tách ra các pha khoáng có khả năng ngưng kết cao đồng thời với sự tỏa nhiệt (nhiệt hydrat hóa).

Mỗi pha khoáng có tính năng khác nhau và thành phần của chúng trong ximăng mang tính chất quyết định đối với tính chất của ximăng. Nhiệt hydrat hóa của các khoáng có thể được xem như là thước đo về tốc độ phản ứng của chúng.

$$3CaO.SiO_2 + (n+1)H_2O = 2CaO.SiO_2.nH_2O + Ca(OH)_2 + Q$$

$$2CaO.SiO_2 + nH_2O = 2CaO.SiO_2.nH_2O + Q$$

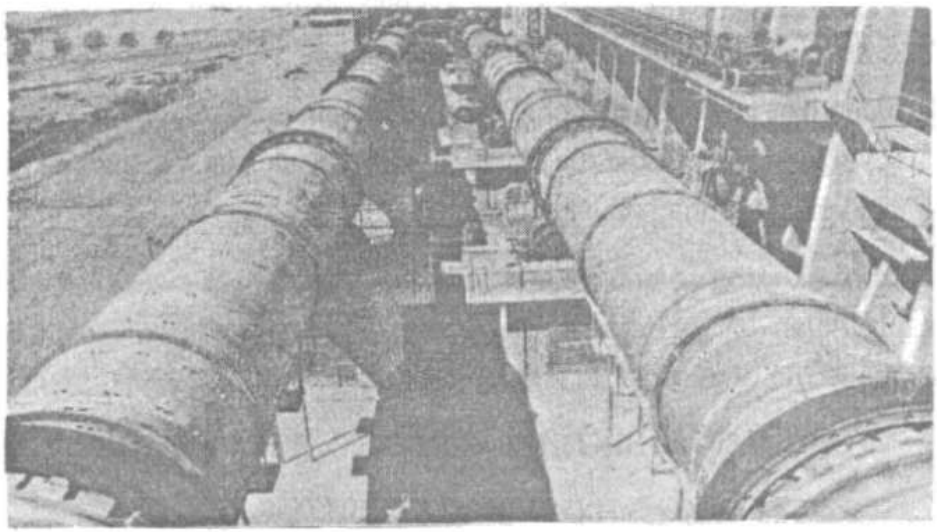
Bảng 6.2 dưới đây cho chúng ta biết một số thông số về tính chất của các khoáng chủ yếu trong ximăng

Bảng 6.2. **Tính chất của các khoáng chủ yếu trong ximăng**

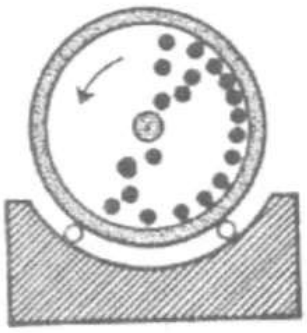
Tên khoáng	Công thức khoáng	Thành phần% trong clinke	Nhiệt hydrat hóa kJ/kg	Đặc tính đóng rắn của khoáng
Tricanxi silicat (alit)	$3CaO.SiO_2$	45	502	Đóng rắn nhanh Rất bền vững
Dicanxi silicat (belit)	$2CaO.SiO_2$	27	25	Đóng rắn chậm Rất bền vững
Tricanxi aluminat	$3CaO.Al_2O_3$	11	866	Đóng rắn nhanh Kém bền vững
Ferit (celit)	$2CaO.Al_2O_3$ $2CaO.Fe_2O_3$	8	418	Đóng rắn chậm

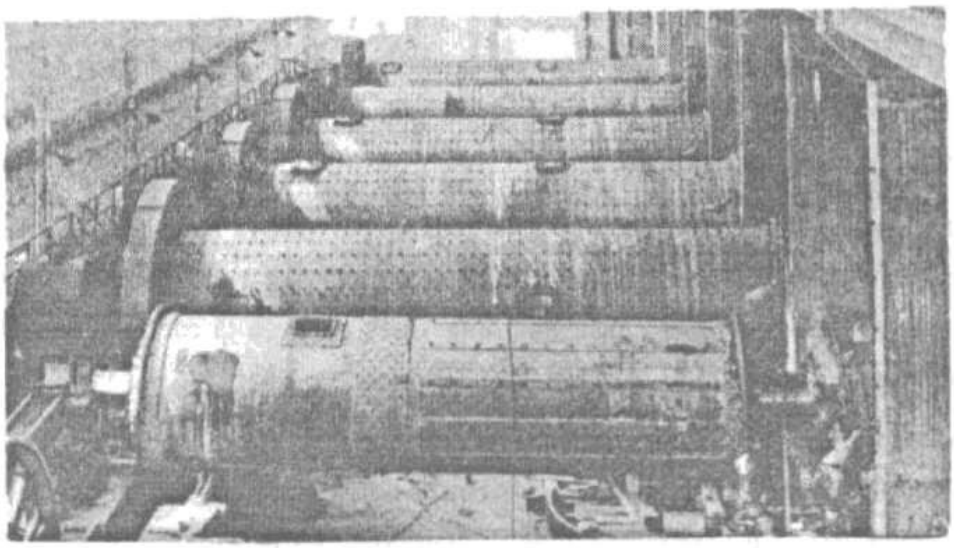
Bên cạnh các phản ứng hợp nước của các khoáng nói trên, trong quá trình đóng rắn của ximăng còn có các phản ứng của các oxit kim loại kiềm thổ như canxi, magie và các phụ gia khác như thạch cao... các phản ứng này cũng tỏa ra một lượng nhiệt lớn tham gia vào việc thúc đẩy quá trình đóng rắn của ximăng.

Bên cạnh ximăng Portland là loại ximăng tốt nhất, còn có các loại ximăng khác như ximăng Romnan có hàm lượng CaO tới dưới 50%, màu nâu vàng và kém bền hơn. Ximăng Puzzolan có hàm lượng CaO rất cao, chỉ chứa khoảng 10 đến 20% sét.



Hình 6.2. Hình ảnh các lò quay sản xuất clinke trong nhà máy ximăng .





Hình 6.3. Hình ảnh mặt cắt ngang của máy nghiền bi và các máy nghiền bi đang nghiền ximăng.

Hiện nay ở nước ta tồn tại hai loại lò sản xuất ximăng là lò nằm và lò đứng. Công nghệ lò đứng đòi hỏi đầu tư thấp hơn và thiết bị đơn giản hơn; song cho sản phẩm chất lượng thấp hơn và không ổn định nên không nên phát triển kiểu công nghệ này. Hầu hết các công ty và nhà máy ximăng lớn ở nước ta đều sản xuất theo công nghệ lò nằm. Công nghệ lò nằm cho đến nay được coi là hoàn hảo nhất để sản xuất ximăng đảm bảo chất lượng cao. Công nghệ này được triển khai như ở Công ty ximăng Hoàng Thạch, Bỉm Sơn, Bút Sơn, Hải Phòng,...

Chương 7

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT CÁC KIM LOẠI

Công nghệ sản xuất các kim loại (luyện kim) đã có từ xa xưa, từ khi các nhà giả kim thuật tìm ra vàng và tìm cách luyện vàng từ các khoáng chất tự nhiên. Luyện kim từ lâu đã trở thành một ngành khoa học kỹ thuật lớn với đầy đủ ý nghĩa của nó. Đứng trên quan điểm của các nhà kỹ thuật, luyện kim là bằng các công nghệ khác nhau sản xuất ra các kim loại. Nhưng là một nhà hóa học, trước hết có thể coi việc sản xuất ra các kim loại là các quá trình khử các hợp chất của chúng về dạng kim loại trong những điều kiện thích hợp. Từ quan điểm đó, chúng ta có thể chia công nghệ luyện kim ra các nhóm sau:

1. Nhiệt - Khử. Đây là công nghệ được sử dụng để sản xuất ra khối lượng kim loại lớn nhất so với tất cả các công nghệ khác. Bản chất của công nghệ là quá trình khử các oxit (hay các muối) của kim loại ở nhiệt độ cao; tác nhân khử được dùng chủ yếu là cacbon hoặc CO. Đặc trưng cho công nghệ này là luyện thép, luyện đồng, luyện chì...

2. Nhiệt - Trao đổi. Công nghệ này chủ yếu dùng để sản xuất các kim loại có nhiệt độ nóng chảy cao. Bản chất của quá trình là dùng một kim loại hoạt động hơn để đẩy kim loại kém hoạt động hơn ra khỏi hợp chất (oxit) của chúng ở nhiệt độ cao. Các kim loại thường dùng để đẩy là Al (trong nhiệt nhôm), Mg hoặc Ca (trong nhiệt magie hay nhiệt canxi).

3. Điện phân. Trong công nghệ này, điện phân trong muối nóng chảy và điện phân trong dung dịch nước là hai mảng công nghệ rất khác biệt nhau nhưng chúng giống nhau ở những phản ứng trên các điện cực của dòng điện một chiều. Điện phân muối nóng chảy đặc trưng là trong điện phân sản xuất nhôm, sản xuất các kim loại kiềm, kiềm thổ và các nguyên tố đất hiếm. Điện phân trong dung dịch nước thường được dùng để sản xuất hoặc thu hồi các kim loại quý, kim loại có độ tinh khiết cao hoặc trong sản xuất các kim loại từ các khoáng đa kim có giá trị (thường là sau quá trình nhiệt luyện, khi đã thu được các hợp kim).

4. Phương pháp hóa học. Ở đây bao gồm hai công nghệ chính là (1) công nghệ hoàn nguyên kim loại từ dung dịch nước bằng cách điện phân hoặc bằng các chất có tính khử khác nhau; đặc trưng là trong sản xuất các kim loại màu, quý, hiếm và (2) công nghệ khử kim loại ở nhiệt độ cao bằng hydro; đặc trưng trong luyện kim tạo ra các các kim loại khó nóng chảy dưới

dạng bột như zirconi, vonfram, vanadi, titan... Công nghệ này còn được gọi là công nghệ luyện kim bột.

7.1. CÁC CÔNG ĐOẠN CHÍNH TRONG SẢN XUẤT KIM LOẠI

Đối với mỗi kim loại khác nhau, những bước công nghệ trong sản xuất có thể khác nhau về bản chất nhưng tựu trung lại ta có thể chia chúng ra làm các công đoạn chủ yếu như sau:

1. Công đoạn chuẩn bị nguyên liệu. Công đoạn này bao gồm các bước gia công nghiền, tuyển làm giàu, chế hóa hoặc các quá trình tiền xử lý để thu được nguyên liệu có các tính chất (thông số) tương thích với sự đòi hỏi của bước tiếp theo.

2. Công đoạn khử các hợp chất của kim loại về kim loại nguyên tố. Đây là công đoạn quan trọng nhất trong sản xuất kim loại.

3. Công đoạn tinh chế và chế hóa để thu được các sản phẩm kim loại đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật.

Người ta còn có thể đưa thêm một công đoạn nữa là công đoạn chế tác, hoàn thành các sản phẩm kim loại. Nhưng công đoạn này chủ yếu là gia công cơ khí nên chúng tôi không đưa vào giáo trình này.

7.2. CÔNG NGHỆ NHIỆT - KHỬ SẢN XUẤT KIM LOẠI

7.2.1. Sản xuất sắt thép

7.2.1.1. Nguyên liệu

Nguyên liệu đưa vào lò luyện kim (lò cao) là sắt oxit. Sắt oxit có thể khai thác trực tiếp từ các mỏ quặng trong tự nhiên hoặc từ các khoáng không phải oxit sau khi đã chế hóa. Các quặng chứa sắt quan trọng nhất thường khai thác để luyện kim được liệt kê trong bảng 7.1. sau đây.

Bảng 7.1. Các khoáng chính sử dụng trong sản xuất sắt, thép

Tên khoáng chính	Công thức hóa học của khoáng chính	Hàm lượng sắt trong quặng, (%)
Magnetit	Fe_3O_4	45 – 70
Hematit	Fe_2O_3	35 – 60
Limonit	$Fe_2O_3.nH_2O$	25 – 60
Siderit	$FeCO_3$	25 – 40

Từ các khoáng chất chứa sắt khác đôi khi cũng được sử dụng để sản xuất sắt thép. Trong số đó một số khoáng chất người ta thường sử dụng trước hết để sản xuất các chất khác, ví dụ như pyrit (FeS_2) để sản xuất SO_2, chalcopyrit ($CuFeS_2$) để sản xuất đồng, cromit ($FeCr_2O_4$) để sản xuất crom...Bã thải là Fe_2O_3 sẽ được sử dụng để sản xuất sắt thép.

Như chúng ta đã biết, khoáng chất tự nhiên thường chứa rất nhiều tạp chất, do đó sản phẩm từ lò cao ra cũng còn chứa nhiều tạp chất. Điều thú vị là chính hàm lượng các tạp chất khác nhau trong sản phẩm (có sẵn hay cho thêm vào) đã quyết định tính chất của các loại sắt thép.

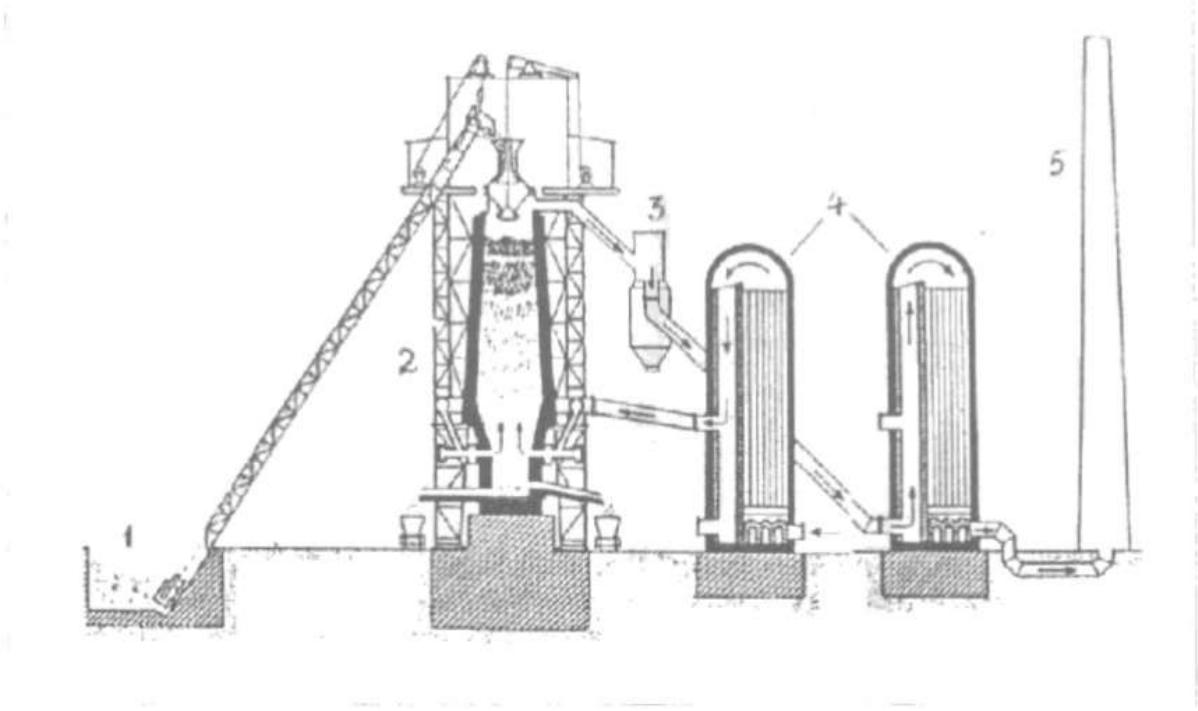
Hiệu suất sản xuất phụ thuộc rất nhiều vào hàm lượng của sắt cũng như chất lượng nguyên liệu đầu vào. Chính vì vậy mà tất cả các khoáng nguyên liệu sau khi khai thác đều được gia công nghiền, tuyển làm giàu và đôi khi phải qua công đoạn tiền xử lý bằng hóa học để đạt được chất lượng nguyên liệu tương thích với các quá trình tiếp theo. Thông thường quặng sau khi làm giàu có hàm lượng sắt đạt trên 60% và ở dạng bột mịn. Nguyên liệu ở dạng bột mịn không thể đưa vào lò cao để luyện thành sắt được; vì quá trình luyện kim trong lò cao phải thổi khí từ dưới lên. Chính vì vậy mà bột oxit sắt phải gia công thêm một công đoạn nữa, tạo ra các viên xốp, có kích thước phù hợp để đáp ứng yêu cầu luyện trong lò cao. Công đoạn này người ta gọi là đốt tạo viên (aglomerat hóa). Quá trình đốt tạo viên xảy ra như sau: người ta trộn đều khoảng từ 8 đến 18% bột than cốc với bột quặng (đôi khi cần phải trộn thêm chất chảy phù hợp); sau đó rải đều lên băng goòng (gồm các xe goòng lắp sít vào nhau và chạy trên đường ray vòng khép kín). Đầu tiên người ta dùng đèn khí đốt cho lớp than và quặng trên bề mặt cháy; sau đó trong suốt quá trình chạy trên băng goòng được cấp khí, than sẽ cháy tiếp sâu vào bên trong và sẽ tạo thành những viên quặng xốp. Kích thước, độ xốp của hạt phụ thuộc vào các điều kiện đặt trước cho quá trình đốt tạo viên. Các hạt quặng xốp này là nguyên liệu đầu đưa vào luyện kim cùng với nhiên liệu là than cốc. Ngày nay để tiết kiệm than cốc, người ta dùng thêm dầu hoặc khí thiên nhiên.

7.2.1.2. Quá trình luyện sắt thô (gang)

Quá trình luyện gang xảy ra trong lò cao được mô tả như trên hình 7.1.

Sự vận hành của lò cao có thể hình dung tóm tắt như sau: quặng viên xốp (aglomerat) và than cốc viên được vận chuyển lên miệng lò và nạp đều đặn, liên tục vào lò từ trên xuống bằng một thiết bị cấp liệu định lượng. Không khí nóng (khoảng 800°C) được thổi vào từ phía cuối lò. Khí lò đi ra từ phía miệng lò còn chứa nhiều bụi và khí nhiên liệu còn dư sẽ đi qua hệ thống tách bụi rồi đi vào tháp sấy không khí. Mỗi một lò cao có thể có từ bốn đến nhiều tháp sấy không khí. Trong tháp sấy bao gồm các rãnh lớn để đốt khí lò với không khí và các rãnh nhỏ để dẫn khí thải

ra ống khói. Các đường rãnh trong tháp sấy đều được làm bằng vật liệu chịu lửa. Khi lòng tháp đã được nung đỏ, người ta ngừng đốt khí lò và bắt đầu thổi không khí qua để sấy nóng không khí trước khi cấp cho lò cao. Bằng cách này không khí có thể được sấy nóng lên tới 800°C. Các tháp sấy làm việc luân phiên nhau để luôn luôn cung cấp đủ khí nóng cho lò cao hoạt động liên tục. Một lò cao có thể hoạt động liên tục vài năm mới phải ngừng để bảo dưỡng.



Hình 7.1. Sơ đồ cấu trúc một lò cao luyện gang (sắt thô):
1. nguyên liệu quặng sắt và than cốc; 2. lò cao; 3. tháp lọc bụi;
3. tháp đốt khí thải và sấy nóng không khí; 5. ống khói.

Vùng nhiệt độ và các phản ứng xảy ra trong lò cao có thể xem minh hoạ trên hình 7.2.

Người ta thường phân biệt hai quá trình khử hoàn nguyên kim loại.

Quá trình khử gián tiếp: Tác nhân khử là CO và xảy ra trong vùng nhiệt độ từ 400 đến 900°C.

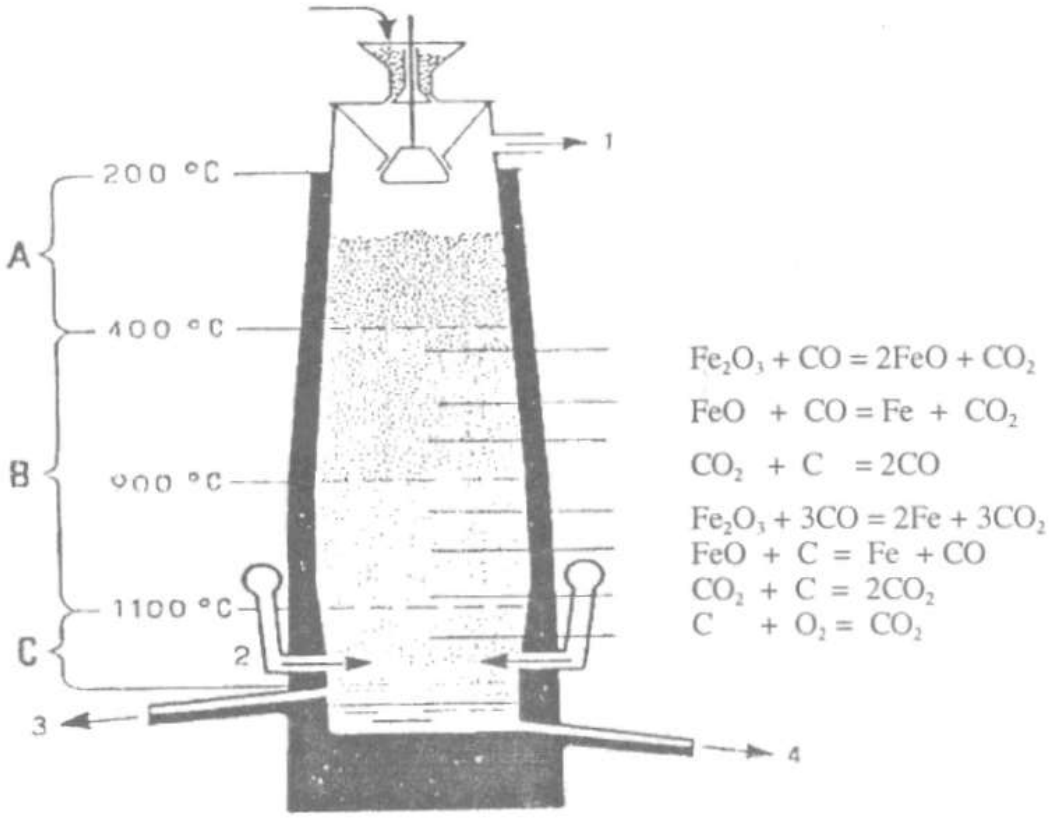
$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$$

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

Quá trình khử trực tiếp: Tác nhân khử là cacbon xảy ra ở phần cuối lò và trong vùng nhiệt độ xung quanh 1000°C. Ở đây cacbon nguyên tố hình thành và phân tán mịn nhờ sự phân hủy của CO ở nhiệt độ cao với xúc tác là sắt oxit.

$$2CO \xrightarrow[\text{xúc tác}]{} C + CO_2$$



Hình 7.2. Vùng nhiệt độ và các phản ứng đặc trưng:

A: vùng đốt nóng; B: vùng khử; C: vùng nóng chảy.

1. cửa ra của khí lò; 2. cửa cấp không khí nóng; 3. cửa tháo xỉ;

4. cửa tháo sản phẩm ra; 5. thiết bị cấp than cốc và quặng.

Muốn nâng cao tốc độ khử trong lò cao thì cần phải tăng lượng CO. Để tăng lượng CO có thể thực hiện bằng cách tăng cường thổi gió; nhưng cách này không có lợi về mặt kinh tế. Do vậy người ta đã sử dụng biện pháp khác kinh tế hơn; đó là đưa hơi nước vào cùng với dòng không khí cấp hoặc tăng độ ẩm của quặng. Bằng cách này khí than được hình thành ngay trong lò và tham gia trực tiếp vào quá trình khử.

$$H_2O + C = CO + H_2$$

Quá trình khử gián tiếp hay trực tiếp thì trước tiên cũng xảy ra trên pha rắn. Ở nhiệt độ cao sắt đã hòa tan phần nào cacbon và trở thành gang nên đã giảm nhiệt độ nóng chảy xuống đáng kể, nó dễ dàng bị hóa lỏng và chảy xuống tập trung lại ở phía đáy lò dưới lớp xỉ nóng chảy. Gang định kỳ được tháo ra để làm nguyên liệu cho công nghiệp đúc hoặc cho công nghệ luyện thép sau này. Gang giòn và chứa nhiều tạp chất. Các tạp chất thông thường trong gang là cacbon (3 đến 4,5%) dưới dạng graphit hoặc sắt cacbit (Fe_3C), silic (0,2 đến 4,5%), mangan (0,5 đến 3,0%), photpho (0,1 đến 2,5%) và các thành phần khác. Gang ra lò làm nguội nhanh sẽ thu được gang trắng. Sản phẩm này là nguyên liệu chủ yếu cho quá trình luyện thép. Gang làm nguội chậm thì một phần cacbon được giải phóng ra ngoài bề mặt dưới dạng các vảy graphit tạo ra gang đen. Gang đen thường được nấu lại, cho thêm phụ gia để đúc trong khuôn tạo ra ngay các thành phẩm.

Cân bằng vật chất cho luyện 1.000 tấn gang được khái quát một cách tương đối trên bảng 7.2. (đơn vị tính bằng tấn).

***Bảng 7.2.* Cân bằng vật chất cho luyện 1000 tấn gang**

Quặng	Đá vôi	Cốc	Kh. khí	Xỉ	Khí lò	Bụi	Gang
2.800	1.100	1.500	5.000	1.800	7.500	500	1.000

7.2.1.3. Luyện thép

Gang (sắt thô) khác với thép không những là giòn, cứng mà cả ở quá trình nóng chảy. Khi đốt nóng gang, nó chảy loãng ngay lập tức khi đến nhiệt độ nóng chảy mà không qua các trạng thái trung gian là mềm, dẻo rồi mới chảy lỏng như thép. Hiện tượng này gây ra bởi các tạp chất chứa trong gang. Chính vì vậy mà quá trình luyện thép cũng đồng nghĩa với việc dẻo hóa.

Như đã trình bày ở phần trên, sắt thô (gang) rất cứng và giòn do sản phẩm còn chứa nhiều tạp chất, đặc biệt là cacbon. Muốn có được sắt mềm và dẻo, người ta phải nấu (luyện) lại nhằm loại bỏ hầu hết các tạp chất không có lợi (quá trình này còn được gọi là dẻo hóa). Mặt khác muốn có những loại thép có những tính chất ưu việt khác nhau người ta còn phải cho thêm các phụ gia cần thiết vào nữa.

Quá trình dẻo hóa cổ xưa nhất được thực hiện đầu tiên vào nửa cuối thế kỷ 19. Việc dẻo hóa này phải qua ba lần nấu chảy. Lần nấu chảy thứ nhất khi thổi không khí qua, oxy không khí sẽ oxy hóa được các chất dễ oxy hóa nhất đó là silic và mangan. Oxy hóa silic sẽ tạo thành silicat sắt hoặc silicat mangan (nếu như mangan có mặt trong khối nóng chảy) theo phương trình phản ứng sau:

$$FeSi + 3/2\ O_2 = FeSiO_3 \text{ (sắt metasilicat)}$$

Bên cạnh đó cũng có thể hình thành orthosilicat sắt (Fe_2SiO_4) hoặc mangan. Lần nấu chảy thứ hai cũng được thổi không khí. Lần này chủ yếu xảy ra quá trình oxy hóa photpho có trong gang gần như theo phản ứng sau:

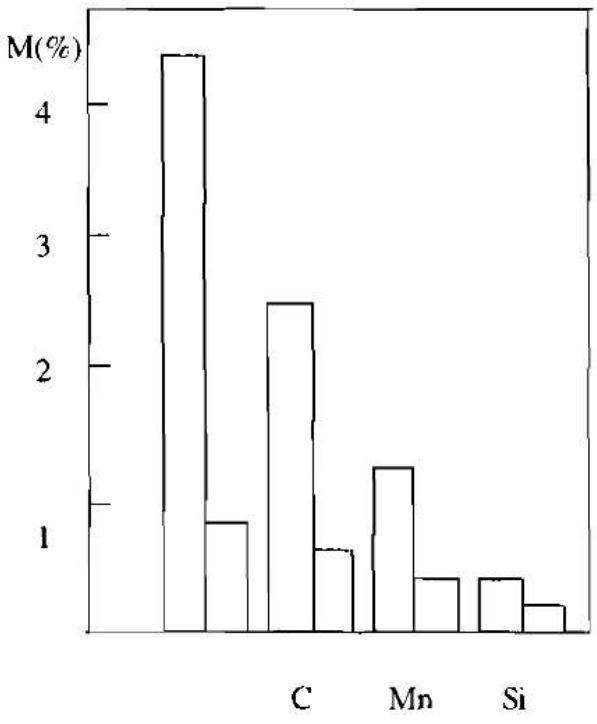
$$2Fe_3P + 6O_2 = Fe_3(PO_4)_2 + Fe_3O_4$$

Đồng thời với quá trình này, một phần sắt cũng bị oxy hóa thành oxit sắt từ và nó cũng oxy hóa một phần cacbon có trong gang tồn tại dưới dạng cácbua sắt theo các phương trình sau:

$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$$

$$Fe_3O_4 + 4Fe_3C = 15Fe + 4CO$$

Qua lần dèo hóa thứ hai này, lượng cacbon có thể đã giảm xuống tới 1 đến 2%. Để loại triệt để cacbon hơn, phải tiến hành dèo hóa lần thứ ba. Trong lần dèo hóa này, người ta thường cho thêm Fe_3O_4 làm tác nhân oxy hóa. Hàm lượng cacbon trong thép được giảm xuống nhanh chóng (theo phương trình phản ứng trên) đã làm tăng nhiệt độ nóng chảy của thép; nếu không cấp nhiệt đầy đủ có thể xảy ra sự đông cứng của thép trong lò. Trong lần dèo hóa này nếu lưu huỳnh có mặt trong thép, thì chỉ cần kéo dài thêm quá trình dèo hóa cũng sẽ loại bỏ được hầu như hoàn toàn lưu huỳnh ra ngoài dưới dạng SO_2. Đây là phương pháp dèo hóa cổ xưa nhất; song nó cũng đạt được sắt kim loại tinh khiết nhất; tuy nhiên hiệu quả kinh tế thấp.



Hình 7.3. Hàm lượng thông thường của một số tạp chất trong sắt trước (cột màu đậm) và sau khi luyện (cột màu trắng).

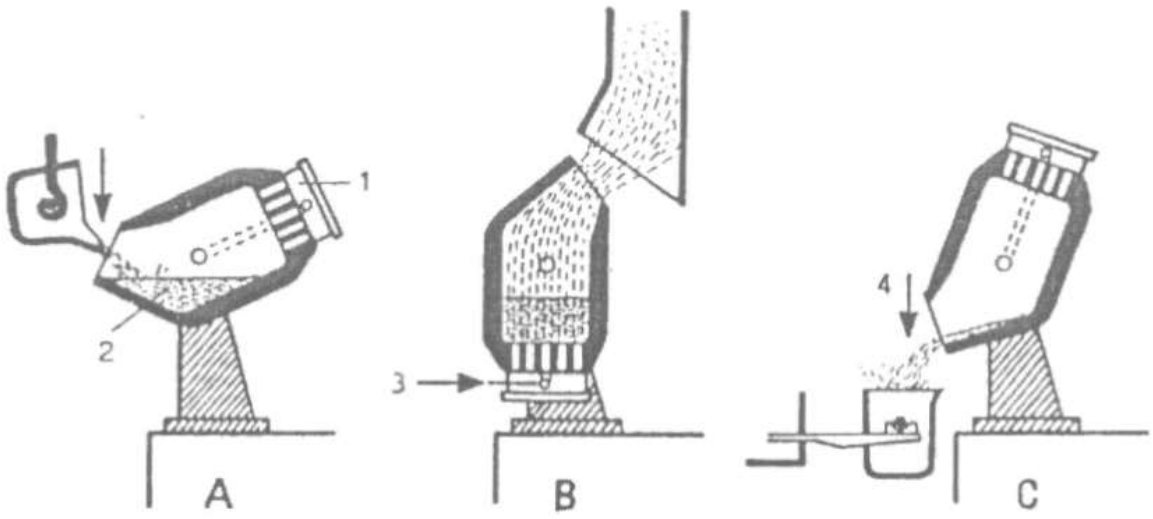
Để luyện thép, về cơ bản có ba kiểu lò luyện khác nhau đó là lò đối lưu, lò Siemen-Martin và lò hồ quang (lò điện). Khi luyện thép, để biến các tạp chất thành khí như CO_2 hay các dạng khác của tạp chất nổi lên cùng với xỉ, người ta tiến hành bằng cách thổi không khí hay oxy vào gang nóng chảy hoặc thêm Fe_2O_3 vào như là một chất cung cấp oxy và đưa thêm các chất chảy vào. Sau quá trình luyện thép (quá trình dèo hóa), hàm lượng của tạp chất giảm xuống đáng kể. Thép mềm nhất chỉ

chứa khoảng 0,1% cacbon, thép này gần như sắt tinh khiết, nó không lưu giữ từ. Ngược lại, thép cứng có hàm lượng cacbon tới 1,5%; thép loại này có khả năng lưu giữ từ vĩnh cửu. Thép cứng thông thường dùng cho các mục đích kiến trúc có hàm lượng cacbon khoảng từ 0,2 đến 0,6%. Hàm lượng các tạp chất (C, P, Mn và Si) thông thường trong gang và thép (trước và sau khi luyện) được mô tả như trên biểu đồ hình 7.3.

Lò đối lưu

Lò đối lưu có hình dạng mỏ vịt (quả lê), đáy lò là buồng thổi khí. Toàn bộ lò được đỡ trên một trục quay gá trên hai giá đỡ. Lò có thể quay ngược quanh trục được như trên hình 7.4. Vị trí A là để nạp liệu, vị trí B là để nấu luyện và vị trí C là để đổ sản phẩm thép ra.

Sau khi nạp liệu, sắt được nấu chảy và không khí nóng hoặc oxy được thổi qua khối kim loại nóng chảy (khoảng từ 10 đến 30 phút). Khi hàm lượng cacbon trong sản phẩm giảm xuống tới một giá trị phù hợp, sẽ ngừng thổi khí. Thép được luyện tiếp trong lò sau một thời gian nữa mà không có sự thổi khí cho đồng đều; sau đó được đổ lấy ra. Chu kỳ nấu tiếp theo được bắt đầu như trình bày ở trên. Việc thổi khí từ buồng thổi đáy làm cho đáy lò bị ăn mòn nhanh; do đó người ta cũng có thể thổi khí từ trên qua các ống dẫn xuống đáy lò. Việc làm này giảm được chi phí bảo dưỡng do ăn mòn đáy lò.



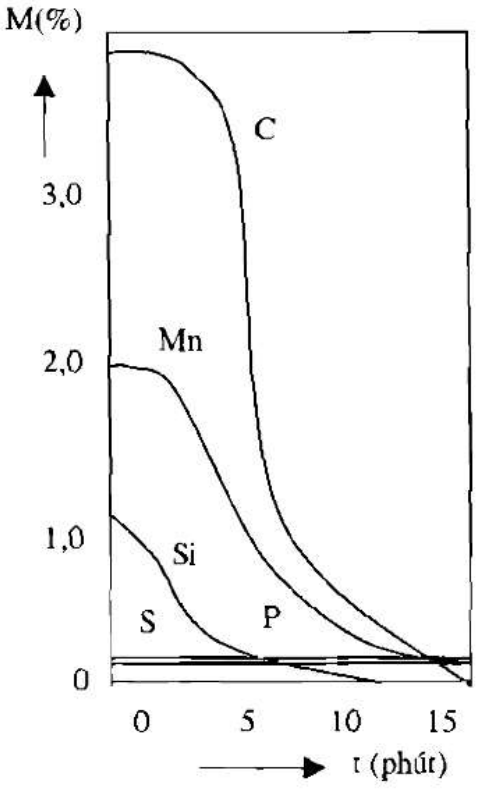
Hình 7.4. Sơ đồ hoạt động của lò đối lưu:

1. buồng thổi không khí nóng; 2. nguyên liệu sắt thô;
3. đường thổi khí vào; 4. cửa nạp liệu và lấy sản phẩm ra.

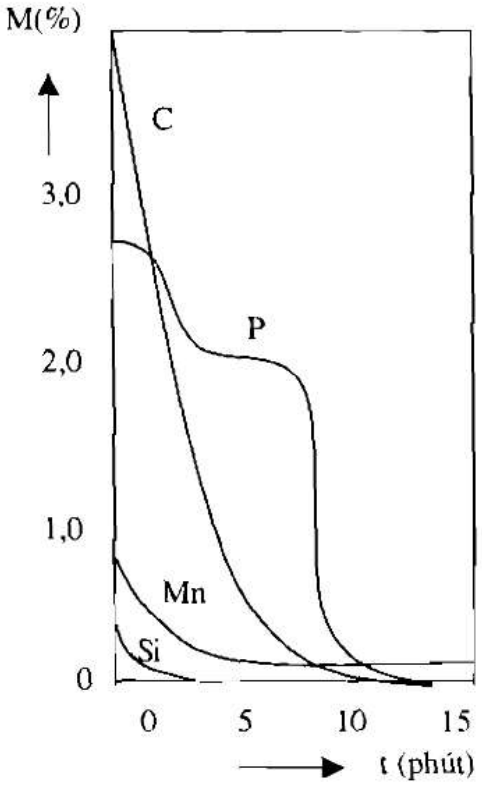
Quá trình luyện thép trong lò đối lưu

Việc thổi không khí qua lớp gang nóng chảy như trình bày trên để làm dẻo hóa sắt đã được Henry Bessemer phát hiện ra từ năm 1855 và đến nay vẫn còn được sử dụng. Bằng cách này có thể loại bỏ được hầu hết cacbon trong thép; song đối với photpho thì khó khăn hơn. Công nghệ này chỉ thích ứng với gang có hàm lượng photpho nhỏ hơn 1%. Trong quá trình khuấy đảo mạnh, photphat sắt hình thành trên xỉ sẽ dễ dàng quay lại dưới dạng photphua theo phản ứng dưới đây:

$$Fe_3(PO_4)_2 + 2Fe_3C + 3Fe = 2Fe_3P + 6FeO + 2CO$$



Hình 7.5. Sự thay đổi hàm lượng tạp chất theo thời gian trong quá trình luyện thép. Sử dụng chất chảy "axit".



Hình 7.6. Sự thay đổi hàm lượng tạp chất theo thời gian trong quá trình luyện thép. Sử dụng chất chảy "kiềm".

Phương trình này chuyển dịch mạnh sang bên phải đặc biệt khi có mặt của silicat; vì silicat sẽ tác dụng với FeO để hình thành sắt silicat bền hơn nổi lên cùng với xỉ. Như vậy khi dùng chất chảy là silicat (chất chảy axit) thì việc loại photpho sẽ không hoàn toàn. Chính vì vậy mà vào năm 1878 Thomas và Gilchrist đã nghiên cứu và thay đổi chất chảy axit bằng chất chảy

mang tính kiềm (canxi đolomit) đã giải quyết được vấn đề loại photpho với hàm lượng cao trong gang. Phát minh này không những dẻo hóa được các loại gang khác nhau mà xỉ lò là canxi photphat có thể sử dụng làm phân bón rất tốt. Hàm lượng các tạp chất thay đổi theo thời gian dẻo hóa trong phương pháp sử dụng chất chảy axit và chất chảy kiềm có thể thấy trên hình 7.5. và 7.6.

Lưu huỳnh là tạp chất khó loại trong cả hai trường hợp sử dụng chất chảy axit và kiềm. FeS hoà tan trong sắt nóng chảy với bất kỳ tỷ lệ nào và rất khó bị oxy hóa. Để loại lưu huỳnh, người ta thường cho vào gang một lượng mangan nhất định. Mangan sẽ giành lấy lưu huỳnh của sắt sunfua tạo thành MnS khó tan trong sắt nóng chảy để rồi nổi lên cùng với xỉ và giải phóng sắt kim loại.

Quá trình dẻo hóa trong lò đối lưu, lượng cacbon trong thép thường bị giảm xuống quá hàm lượng yêu cầu. Do vậy trước khi đổ thép ra, người ta thường phải thêm cacbon vào bằng cách cho thêm cacbua sắt hoặc feromangan giàu cacbon. Mangan trong đó còn có tác dụng khử sắt về sắt kim loại từ oxit sắt hai. Ngoài mangan ra người ta cũng còn sử dụng các chất chống oxy hóa khác như nhôm, silic, vanadi, titan hoặc các kim loại khác có ái lực với oxy lớn hơn sắt.

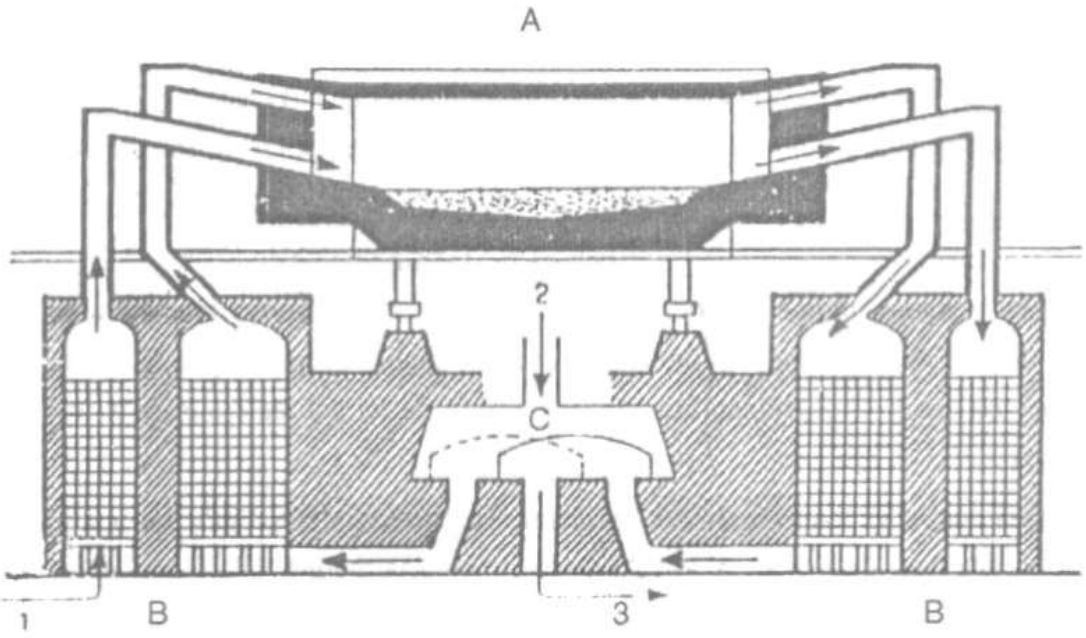
Lò Siemens-Martin

Lò Siemens-Martin có cấu tạo như trên hình 7.7. Sắt thô từ lò cao được đưa vào lò luyện A. Ở đây sắt được nấu chảy bằng ngọn lửa không khí và khí đốt hoặc dầu thổi thẳng xuống bề mặt khối nguyên liệu.

Khí lò rất nóng trước khi ra ống khói được dẫn qua tháp sấy B (giống như tháp sấy ở lò cao). Không khí và khí đốt trước khi vào lò được dẫn qua tháp sấy để có nhiệt độ cao nhằm tiết kiệm nhiệt cho quá trình nấu. Thông thường mỗi lò nấu thép kiểu này có từ hai tháp sấy trở lên để hoạt động luân phiên nhau; tháp này được đốt nóng bằng khí lò thì tháp kia cho không khí và khí đốt đi qua để không làm gián đoạn quá trình nấu thép.

Quá trình luyện thép trong lò Siemens-Martin

Trường hợp này giống như luyện "puddling". Thay vì thổi khí qua khối gang nóng chảy, ở đây không khí dư cùng ngọn lửa khí được thổi trên bề mặt cộng với sự khuấy trộn liên tục. Ngoài ra người ta còn cho thêm một lượng sắt oxit nhất định vào luyện cùng với gang để tăng thêm oxy cho quá trình dẻo hóa. Không khí dư và oxy trong sắt oxit sẽ dần lấy đi (oxy hóa) các tạp chất có trong gang và biến nó thành thép. Điểm ưu việt của phương pháp này là quá trình oxy hóa xảy ra từ từ và điều khiển được cho nên chất lượng thép ra lò dễ dàng đạt được tiêu chuẩn định trước. Nhược điểm chủ yếu là khó hạn chế sự oxy hóa sắt xảy ra do không khí trong ngọn lửa thổi qua trong quá trình làm giàu sắt bằng cacbon sau khi dẻo hóa.



Hình 7.7. Sơ đồ cấu tạo và hoạt động của lò Siemen-Martin :

A. lò luyện; B. các tháp sấy; C. buồng thay đổi khí ra, vào.

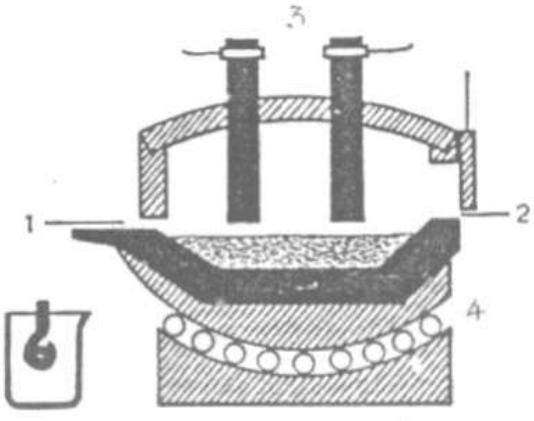
1. đường không khí vào; 2. đường khí đốt vào; 3. đường khí lò ra.

Lò hồ quang (lò điện)

Lò hồ quang có sơ đồ cấu trúc như trên hình 7.8.

Lò hồ quang có thể nghiêng sang bên này hoặc bên kia nhờ hệ thống con lăn để thao tác. Hai điện cực bằng graphit có thể nâng lên hoặc hạ xuống cho phù hợp. Khi đóng cửa lò và nối điện, giữa hai điện cực sẽ tạo ra vùng hồ quang cung cấp nhiệt cho khối kim loại nóng chảy có nhiệt độ khoảng 1500^{o}C.

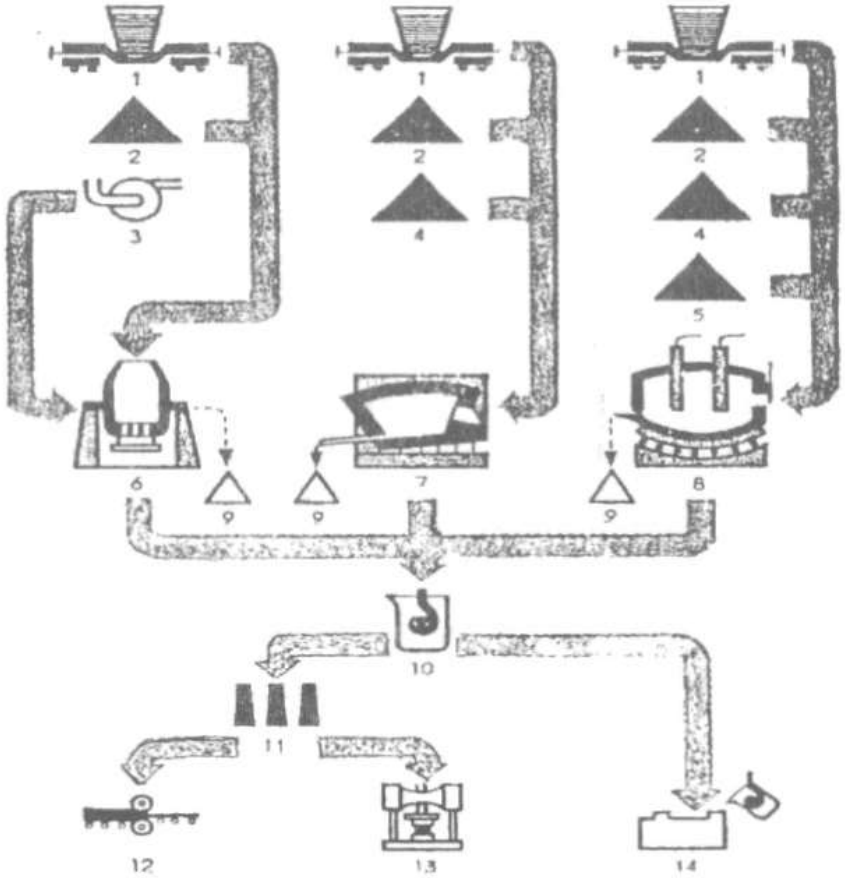
Quá trình sản xuất thép được minh họa như trên sơ đồ hình 7.9.



Hình 7.8. Sơ đồ cấu tạo của lò hồ quang:

1. cửa lấy sản phẩm; 2. cửa làm việc và lấy xỉ ra;

3. điện cựa hồ quang; 4. hệ thống con lăn.



Hình 7.9. Sơ đồ luyện thép:

1. gang; 2. phụ gia chảy; 3. không khí; 4. quặng, sắt vụn; 5. phụ gia kim loại; 6. lò đối lưu; 7. lò Siemen-Martin; 8. lò hồ quang; 9. xỉ; 10. thép; 11; 12; 13; 14. các sản phẩm thép và gia công sau khi luyện.

Quá trình luyện thép trong lò hồ quang

Các quá trình loại tạp chất xảy ra khác với các phương pháp trên ở chỗ là trong quá trình nấu không cấp oxy mà oxy lấy chủ yếu từ sắt oxit (quặng sắt) cho thêm vào từ đầu. Song song với quá trình dẻo hóa, người ta có thể thêm vào một cách định lượng các kim loại khác vào nhằm làm tăng chất lượng của thép theo ý muốn. Do nấu bằng điện nên giá thành đắt nhưng bù lại lò có thể cho ra các loại thép có thành phần theo ý muốn - các loại thép đặc biệt.

7.2.2. Sản xuất đồng

7.2.2.1. Nguyên liệu

Trong tự nhiên các khoáng vật chứa đồng quan trọng nhất là các sunfua đồng (covelin - CuS, chalcosin - Cu_2S), các sunfua kép với sắt (chalcopyrit - $CuFeS_2$, bornit- Cu_3FeS_3) hoặc các

sunfua kép khác với Sb, As và Pb, Sb). Ngoài ra các khoáng oxit và cacbonat cũng đóng vai trò quan trọng trong sản xuất đồng như malachit - $CuCO_3.Cu(OH)_2$, azurit - $2CuCO_3.Cu(OH)_2$ và cupprit - Cu_2O. Các khoáng vật khác ít quan trọng hơn là các silicat như chrisocol - $CuSiO_3.2H_2O$, dioptas - $CuSiO_3.H_2O$.

7.2.2.2.Luyện đồng thô

Quá trình luyện đồng thường bao gồm hai bước; trước hết là đốt quặng đồng sunfua để chuyển chúng về oxit (CuO) sau đó tiến hành khử oxit đồng về đồng kim loại. Hoặc có thể kết hợp đồng thời quá trình oxy hóa với quá trình nội khử xảy ra giữa đồng sunfua và đồng oxit ở nhiệt độ cao. Có nhiều phương pháp luyện đồng theo nguyên lý nhiệt - khử; sau đây là một số phương pháp thông dụng.

Khử bằng than hoặc cốc

Đây là quá trình sản xuất đồng cổ xưa nhất. Sau khi đốt chuyển hóa đồng sunfua thành đồng oxit, người ta đem nấu chảy quặng trong lò đứng cùng với than cốc và cát thạch anh. Đồng oxit sẽ được khử về đồng kim loại và sắt hầu hết sẽ chuyển thành silicat nổi lên cùng với xỉ.

$$CuO + C = Cu + CO$$

$$CuO + CO = Cu + CO_2$$

$$Fe_2O_3 + C = 2FeO + CO$$

$$FeO + SiO_2 = FeSiO_3$$

Đốt nội khử gián đoạn

Theo phương pháp này thì quá trình luyện đồng được chia làm hai giai đoạn: Giai đoạn 1 là nấu nóng chảy và chuyển hóa một phần quặng sunfua thành oxit và giai đoạn 2 là nội khử tạo thành đồng kim loại. Trong giai đoạn 1, người ta tiến hành sao cho chỉ một phần sunfua đồng phía ngoài hạt quặng chuyển hóa thành oxit đồng một, phần còn lại vẫn là sunfua đồng. Các phản ứng trong giai đoạn này có thể xảy ra như sau:

$$CuS + O_2 = CuO + SO_2$$

$$2CuO + FeS + C + SiO_2 = Cu_2S + FeSiO_3 + CO$$

$$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2$$

Giai đoạn nội khử tiếp theo sẽ diễn ra giữa đồng(I) sunfua và đồng(I) oxit có thể có sẵn trong quặng hoặc là sản phẩm của giai đoạn 1 theo phản ứng:

$$2Cu_2O + Cu_2S = SO_2 + 6Cu$$

Đồng kim loại nóng chảy sẽ gom lại ở dưới đáy lò luyện.

Như vậy quá trình luyện sẽ phải tiến hành gián đoạn; trước hết là thổi không khí dư cùng với ngọn lửa của khí đốt để đốt quặng; sau đó ngừng thổi không khí để cho quá trình khử xảy ra. Tiếp theo lại thổi không khí rồi lại ngừng. Hai giai đoạn cứ nối tiếp nhau cho tới khi hoàn thành mẻ luyện.

Để tránh phải gián đoạn khi thổi khí, năm 1880 Manhés (người Pháp) đã phát minh ra cách thổi khí ngang. Theo cách này, thay vì thổi khí từ đáy lò lên (như luyện thép trong lò đối lưu), người ta tiến hành thổi khí từ phía sườn lò qua lớp quặng nóng chảy, cách đáy lò một khoảng nhất định. Như vậy, phần quặng ở phía trên sẽ bị chuyển hoá thành oxit còn phía dưới vẫn giữ nguyên ở dạng sunfua. Khi hai phần này tiếp xúc với nhau sẽ phản ứng mãnh liệt tạo ra đồng kim loại nóng chảy chìm xuống đáy lò. Cửa thổi khí cũng như thời gian thổi khí được tính toán tương thích với khối lượng cũng như từng loại quặng để khi kết thúc thì đồng đã được khử hoàn toàn về đồng kim loại và tách khỏi xỉ nóng chảy ở phía trên.

Dù đã được cải tiến và vẫn được sử dụng cho đến ngày nay song vẫn phải có công đoạn nấu chảy quặng trước khi đưa vào lò luyện để thổi khí. Sau này người ta đã phát minh ra cách luyện sử dụng ngay nhiệt sinh ra trong quá trình đốt cháy sunfua thành sunphurơ để làm nóng chảy quặng. Người ta gọi phương pháp này là phương pháp luyện "tự dưỡng".

Luyện theo phương pháp tự dưỡng

Tất cả các quá trình xảy ra trong khi luyện đồng đều là các quá trình toả nhiệt, trừ nhiệt lượng đầu tiên cung cấp để quặng bắt cháy. Để tận dụng toàn bộ nhiệt lượng này, người ta đã thiết kế một kiểu lò luyện phù hợp gồm hai phần chính. Phần lò nấu gần giống như lò đối lưu trong luyện thép, có bổ sung thêm một thiết bị phun lửa bên trong lò và lò hoạt động giống như kiểu lò tầng sôi. Phần thu hồi và tái sử dụng nhiệt từ khí lò hoạt động giống như các tháp thu hồi nhiệt trong luyện thép theo kiểu Siemens- Martin.

Khi vận hành, quặng phải được sấy khô tốt, được trộn với SiO_2 và nghiền nhỏ tới cấp hạt nhất định, sau đó được rải từ phía trên miệng lò xuống bằng một thiết bị cấp quặng đồng đều. Thiết bị phun lửa hoạt động cùng với khí nóng từ đáy lò thổi lên sẽ làm cho hạt quặng treo lơ lửng một thời gian nhất định trong vùng đốt. Tại đây sắt sunfua bị cháy trước tiên tạo ra SO_2 và FeO. Do chế độ thổi khí phù hợp, hầu hết sắt sunfua bị cháy hết, các hạt chất rắn nóng chảy có thể tích lại, FeO tác dụng với SiO_2 tạo thành sắt silicat và Cu_2S hầu như chưa phản ứng trong hạt vật chất nóng chảy ấy và rơi xuống đáy lò. Không khí nóng thổi qua lớp quặng nóng chảy, các

quá trình khử hoàn nguyên đồng liên tục xảy ra giống như trong phần luyện đồng theo phương pháp đốt khử gián đoạn. Sản phẩm đồng thô được lấy ra từ đáy lò. Khí lò có nhiệt độ cao được dẫn qua tháp tách bụi, qua các tháp thu hồi nhiệt và cuối cùng ra ống khói.

7.2.2.3. Tinh luyện đồng

Đồng thô ra lò còn chứa nhiều tạp chất, chủ yếu là các kim loại khác làm giảm tính chất ưu việt của đồng. Việc tinh luyện đồng có thể thực hiện bằng hai phương pháp: theo đường khô và theo đường ướt. Theo đường ướt chính là tinh chế bằng điện phân trong dung dịch nước sẽ được trình bày ở phần sau. Ở đây chúng tôi chỉ trình bày sơ lược về tinh luyện theo đường khô; tức là luyện lại trong lò để loại bớt tạp chất để đồng kim loại có thể đạt tới độ tinh khiết 99,5%. Đồng trước tiên được nấu chảy trong lò bằng ngọn lửa khí đốt. Trong quá trình nấu chảy, một phần nhỏ đồng bị oxy hóa thành đồng(I) oxit. Cu_2O sẽ tan vào trong đồng nóng chảy và cung cấp oxy cho các phản ứng oxy hóa các kim loại hoạt động hơn khác tạo thành oxit nổi lên cùng với xỉ, thí dụ:

$$Cu_2O + Fe = FeO + Cu$$

Phần oxit đồng dư cuối cùng được khử trở lại thành đồng kim loại bằng vụn gỗ hoặc than gỗ cho vào trong khối kim loại nóng chảy.

Như vậy tinh luyện theo đường khô sẽ không thể loại được các kim loại quý thường có trong quặng đồng như Au, Ag, các kim loại thuộc nhóm bạch kim... Các kim loại này chỉ tách ra được khi tinh chế bằng điện phân trong dung dịch nước.

Trên đây là hai thí dụ đặc trưng cho luyện kim bằng phương pháp nhiệt khử kim loại. Phương pháp này còn được sử dụng để luyện chì, thiếc, mangan, niken... tuy trong đó có khác đôi chút về mặt công nghệ song về nguyên lý thì chúng gần tương tự như nhau.

7.3. CÔNG NGHỆ ĐIỆN PHÂN SẢN XUẤT KIM LOẠI

Điện phân để sản xuất kim loại có thể chia ra làm hai công nghệ rõ rệt: (1) công nghệ điện phân trong muối nóng chảy và (2) công nghệ điện phân trong dung dịch nước. Công nghệ (1) chủ yếu dùng để sản xuất các kim loại hoạt động thuộc phân nhóm chính các nhóm I, II, III và IV trong bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học. Ngược lại công nghệ (2) chủ yếu sử dụng trong sản xuất và tinh chế (tinh luyện) các kim loại kém hoạt động. Công nghệ này còn được gọi là công nghệ "Thủy luyện".

7.3.1. Công nghệ điện phân muối nóng chảy sản xuất nhôm

7.3.1.1. Nguyên liệu

Nhôm là nguyên tố hoá học tồn tại trên vỏ Trái Đất nhiều thứ ba so với tất cả các nguyên tố khác. Nếu chỉ so sánh với các kim loại thì nó đứng hàng đầu. Chúng ta có thể thấy các hợp chất của nhôm ở khắp nơi. Nhưng có ý nghĩa nhất trong công nghệ sản xuất nhôm là oxit nhôm tồn tại trong tự nhiên dưới dạng khoáng boxit và các muối kép nhôm silicat như cao lanh, đất sét. Một muối kép của nhôm florua cũng đóng vai trò quan trọng nữa đó là cryolit (Na_3AlF_6).

Các dạng khoáng chứa nhôm trong tự nhiên luôn chứa rất nhiều tạp chất, đặc biệt là sắt. Điều này gây cản trở rất lớn cho việc điện phân sản xuất nhôm. Chính vì vậy mà việc tinh chế nguyên liệu thô thành nguyên liệu tinh cho sản xuất nhôm luôn đóng một vai trò quan trọng. Để có được nhôm oxit sạch cho quá trình điện phân, trên thế giới đã tồn tại ba công nghệ tinh chế chính đó là (1) công nghệ kiềm, (2) công nghệ axit và (3) công nghệ sunfua.

Công nghệ kiềm

Công nghệ tinh chế sử dụng kiềm dựa trên nguyên lý là tạo aluminat sau đó thủy phân để thu nhôm hydroxit và sau khi sấy, nung tách hết nước sẽ thu được nhôm oxit. Có hai quy trình sản xuất aluminat. Thứ nhất là người ta đem nấu quặng boxit với dung dịch xút hoặc hỗn hợp CaO và Na_2CO_3 dưới áp suất cao sau đó đem pha loãng và thủy phân để thu nhôm hydroxit. Việc thủy phân có thể sử dụng CO_2 hoặc pha loãng và cho bột nhôm hydroxit vào để làm mầm kết tủa thúc đẩy nhanh quá trình phân hủy aluminat theo các phương trình:

$$2[Al(OH)_4]^- + CO_2 = 2Al(OH)_3 + CO_3^{2-} + H_2O$$

$$[Al(OH)_4]^- = Al(OH)_3 + OH^-$$

Để đơn giản hóa quá trình tạo aluminat, người ta đã sử dụng quy trình thứ hai là cho dung dịch xút chảy qua các tầng boxit được xếp trong một tháp cao thay vì nấu chúng dưới áp suất cao. Với tốc độ phù hợp, xút sẽ hòa tan nhôm oxit và ở cuối tháp ta thu được dung dịch aluminat. Quy trình thứ nhất luôn thu được dung dịch aluminat đậm đặc hơn nhưng cũng tốn kém hơn về đầu tư và năng lượng.

Trong công nghệ này, đi đôi với sản phẩm chính là nhôm hydroxit ta luôn luôn thu được sản phẩm phụ có giá trị là natri cacbonat.

$$2Na[Al(OH)_4] + CO_2 = 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3 + H_2O$$

Công nghệ axit

Trong trường hợp sản xuất đi từ cao lanh hay đất sét, nguyên liệu chứa hàm lượng silic cao, khi nấu với kiềm, một phần kiềm khá lớn sẽ tiêu hao vào việc hòa tan silic oxit tạo thành silicat. Vì vậy mà hiệu suất thu hồi nhôm sẽ giảm đi đáng kể dẫn đến giá thành bị đội lên. Để khắc phục điều này người ta đã cải tiến bằng cách nấu nguyên liệu với axit nhằm mục đích tránh không cho silicat tan vào dung dịch muối nhôm.

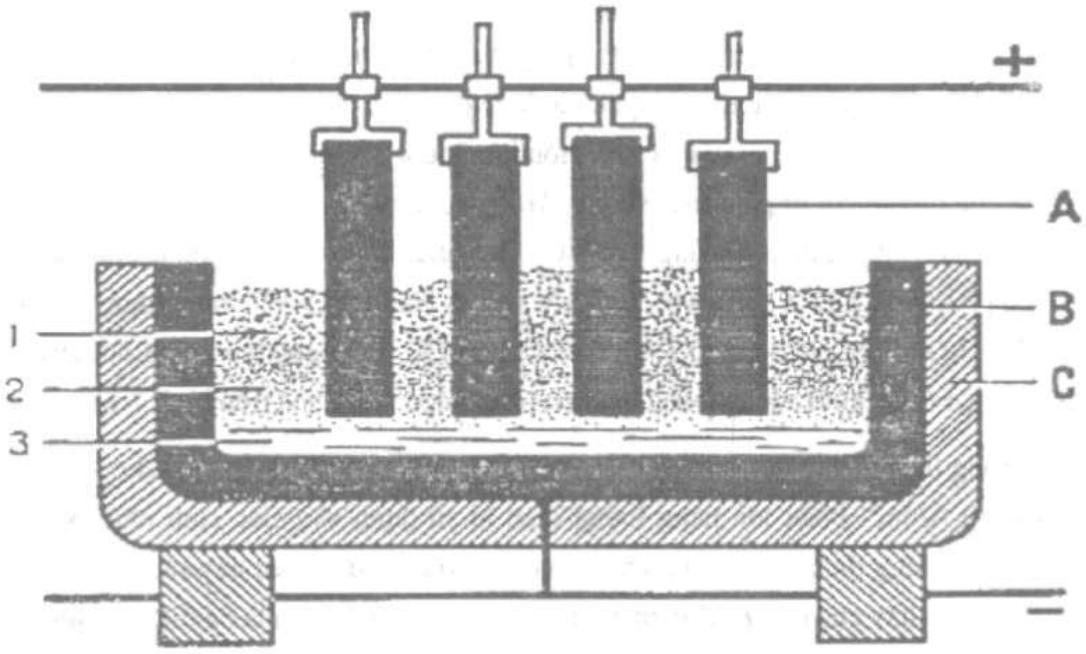
Để phân hủy quặng, một trong những axit được sử dụng nhiều nhất là axit nitric; mặc dầu axit nitric đắt song bù lại người ta sẽ thu hồi và tái sử dụng lại được. Khi phân hủy quặng với một lượng axit nitric có nồng độ phù hợp, hầu hết sắt(III) và silic sẽ nằm lại trong bã. Dung dịch chỉ còn chứa muối nhôm nitrat và một ít tạp chất là muối của kim loại kiềm và kiềm thổ, người ta tiến hành kết tinh để thu nhôm nitrat sạch. Sau đó đem nung phân hủy để thu nhôm oxit. NO_2 giải phóng ra sẽ thu hồi dưới dạng HNO_3 để tái sử dụng. Bên cạnh axit nitric, người ta còn sử dụng axit sunphurơ để hòa tan nhôm từ các nguyên liệu nói trên. Muối bazơ của axit này với nhôm rất dễ tách ra khỏi dung dịch. Khi ta tiến hành kết tinh phân đoạn sẽ tránh được các tạp chất đặc biệt là sắt đi theo nếu như hàm lượng sắt không quá lớn.

Công nghệ sunfua

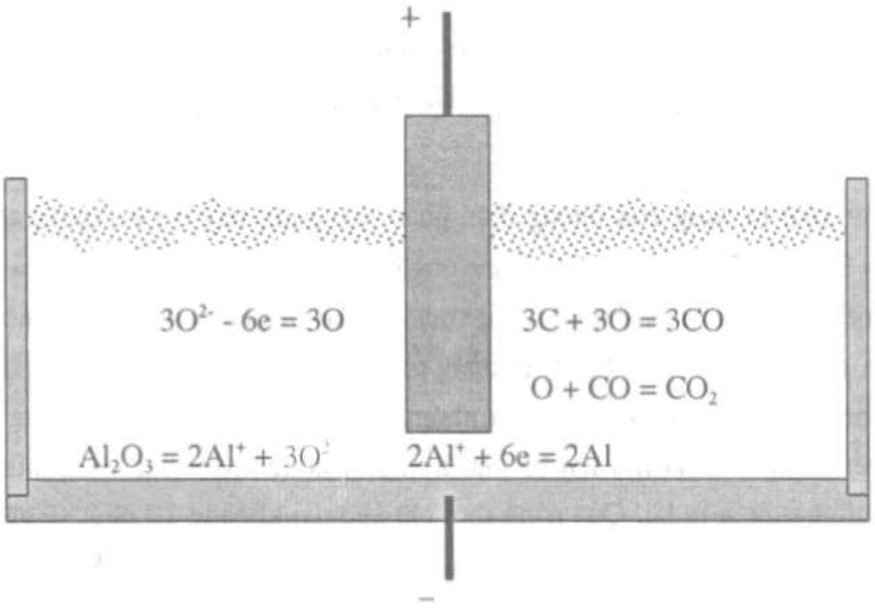
Haglund đã phát hiện ra rằng nếu nấu nhôm oxit và nhôm sunfua với một tỷ lệ nhất định thì hỗn hợp này có nhiệt độ nóng chảy rất thấp và tỷ trọng rất nhẹ. Ông đã áp dụng điều này vào công việc tinh chế nhôm oxit. Theo cách của Haglund, người ta đem nấu boxit và than với một lượng sunfua sắt phù hợp; hỗn hợp dễ chảy nhôm oxit và nhôm sunfua dễ dàng tạo thành dạng lỏng nổi lên trên tách khỏi lớp ferosilic nóng chảy ở phía dưới. Lấy lớp "xỉ" phía trên ra để nguội người ta có thể thu được khối vật chất chứa đến 80% Al_2O_3 và 20% là Al_2S_3. Đem xử lý xỉ bằng công nghệ axit (hoặc kiềm) sẽ thu được nhôm oxit rất tinh khiết.

7.3.1.2. Sản suất nhôm bằng phương pháp điện phân

Nhôm oxit có nhiệt độ nóng chảy rất cao nếu nó là nguyên chất (khoảng 2000^{0}C). Song nó cũng dễ phân ly trong dung dịch muối nóng chảy khác như clorua hay florua của kim loại kiềm hay kiềm thổ. Điều đó có nghĩa là ta có thể tạo dung dịch nóng chảy của nhôm oxit ở nhiệt độ thấp hơn nhiều so với nhiệt độ nóng chảy của bản thân nó. Đầu tiên người ta dùng các muối clorua làm dung dịch muối nóng chảy; nhưng vì clorua dễ bay hơi dẫn đến tổn hao lớn; cho nên sau này người ta chuyển sang sử dụng muối florua. Trong số các florua được dùng nhiều nhất là cryolit (Na_3AlF_6).



Hình 7.10. Mô hình cấu tạo của một bể điện phân sản xuất nhôm:
A: anot bằng graphit; B: catot graphit; C: thân bể;
1. hỗn hợp bột Al_2O_3 và chất chảy; 2. dịch muối nóng chảy; 3. nhôm nóng chảy.



Hình 7.11. Sơ đồ các phản ứng xảy ra trong bể điện phân.

Một bể điện phân muối nóng chảy sản xuất nhôm được mô tả như trên sơ đồ hình 7.10. Bể được làm bằng vật liệu chịu nhiệt, bên trong được lót bằng một lớp graphit dầy để làm catot. Anot cũng được làm bằng các thỏi graphit và được đặt cách đáy một khoảng thích hợp nhằm tạo ra sự phóng điện qua lớp muối nóng chảy. Hỗn hợp muối nóng chảy và nhôm oxit được trộn đều và cấp vào bể điện phân từ phía trên xuống. Trong suốt quá trình điện phân nhiệt độ trong lòng khối nóng chảy được giữ ở khoảng 1000^{0}C. Thế phân hủy (đo trên điện cực trơ ở nhiệt độ 950^{0}C) của Al_2O_3 là 2,18 V; của AlF_3 là 3,5 V và của NaF là 4,5 V. Nhưng thực tế trên điện cực graphit thì Al_2O_3 đã bị phân hủy ở 1,00 V và sinh ra CO. CO ngay lập tức bị đốt cháy tạo thành CO_2. Các phản ứng chính xảy ra trong bể điện phân được minh họa trên hình 7.11.

Trong thực tế, thế đặt vào hai điện cực là khoảng từ 5 đến 6 V và mật độ dòng ở khoảng từ 70 đến 90 A/dm^2. Phần lớn năng lượng điện bị sử dụng vào việc sinh nhiệt khi dòng điện phóng qua lớp dung dịch muối nóng chảy có điện trở khá lớn. Việc này rất cần thiết để duy trì trạng thái nóng chảy của muối. Một phần nhỏ hơn năng lượng điện là để điện phân hoàn nguyên nhôm. Khi thế không quá cao và nồng độ Al_2O_3 nhỏ thì thực tế chỉ xảy ra sự điện phân của Al_2O_3; một phần không đáng kể muối florua bị phân hủy và tạo thành CF_4 trên catot. Khi nồng độ Al_2O_3 giảm xuống, thế điện cực sẽ lập tức tăng lên, khi đó cần phải bổ sung ngay nhôm oxit để tránh các phản ứng phụ khác điện cực có thể xảy ra. Trong trường hợp bể nghiêm chỉnh thì không có xảy ra sự điện phân tạo natri kim loại.

Sản xuất nhôm yêu cầu tiêu hao một lượng điện năng khá lớn. Song đem so sánh tỷ trọng của nó trong giá thành sản xuất thì chỉ vào khoảng 25%; trong khi đó tỷ trọng giá thành rơi vào công đoạn tinh chế nguyên liệu Al_2O_3 là khoảng 32%, vào cryolit là 4% và vào hao mòn điện cực là khoảng 12%.

Nhôm sản xuất ra bằng con đường điện phân như trình bày ở trên thông thường có độ tinh khiết khoảng 99,5%. Các tạp chất chủ yếu trong đó là silic, sắt và đôi khi có cả đồng. Muốn có nhôm tinh khiết hơn, người ta thường phải tinh chế lại từ nhôm điện phân. Một trong các phương pháp đơn giản và hiệu quả nhất là phương pháp tinh chế bằng clo và nitơ. Theo phương pháp này, trước hết người ta thổi khí clo qua nhôm nóng chảy. Các kim loại nhẹ đi cùng với nhôm sẽ bị chuyển thành clorua nổi lên bề mặt kim loại nóng chảy; các oxit, nitrua và cacbit phân tán nhờ đó cũng ngưng tụ lại. Quá trình thổi clo kéo dài khoảng 10 phút sẽ gây ra hao tổn nhôm do tạo thành $AlCl_3$ chỉ vào khoảng từ 2 đến 3%. Tiếp theo người ta tiến hành thổi nitơ để đuổi hết khí clo ra khỏi không gian của bể tinh chế.

Trên thế giới một lượng lớn nhôm được sản xuất ra từ nhôm phế liệu. Nhiều khi lượng nhôm tái sinh chiếm tới 50% lượng nhôm khai thác từ mỏ. Việc nấu lại nhôm phế liệu khác với

sản xuất nhôm từ oxit. Thông thường người ta sử dụng phương pháp gọi là điện phân ba lớp. Nhôm nóng chảy là lớp trên cùng được cách với lớp đáy bởi một lớp muối nóng chảy (dung dịch điện ly) nặng hơn do được bổ sung thêm thành phần BaF_2 hay $BaCl_2$. Lớp đáy thường dùng là hợp kim nặng của nhôm và đồng.

Các nước sản xuất nhôm lớn trên thế giới bao gồm Mỹ, Liên Xô cũ, Canada, Pháp, Đức, Ý và Na Uy.

7.3.2. Công nghệ điện phân muối nóng chảy sản xuất các kim loại kiềm và kiềm thổ

Các kim loại kiềm và kiềm thổ được sản xuất hầu như là duy nhất bằng con đường điện phân muối clorua hoặc hydroxit nóng chảy của chúng. Tất nhiên cũng có thể điều chế được bằng phương pháp hóa học thuần túy (tương tự như phương pháp nhiệt khử kim loại) với những chất khử mạnh như than, canxi cacbit hay sắt cacbit ở nhiệt độ cao. Song trong thực tiễn các quá trình nhiệt khử kim loại kiềm và kiềm thổ gặp rất nhiều khó khăn về mặt kỹ thuật khó vượt qua hoặc giá thành sẽ rất cao. Trong bối cảnh như vậy, phương pháp điện phân đơn giản hơn nhiều. Đối với việc sản xuất các kim loại này, công nghệ điện phân gần tương tự như nhau. Vì vậy trong phần này chúng tôi chỉ trình bày một công nghệ đại diện và thông dụng nhất đó là công nghệ điện phân muối nóng chảy sản xuất natri kim loại.

7.3.2.1.Nguyên liệu

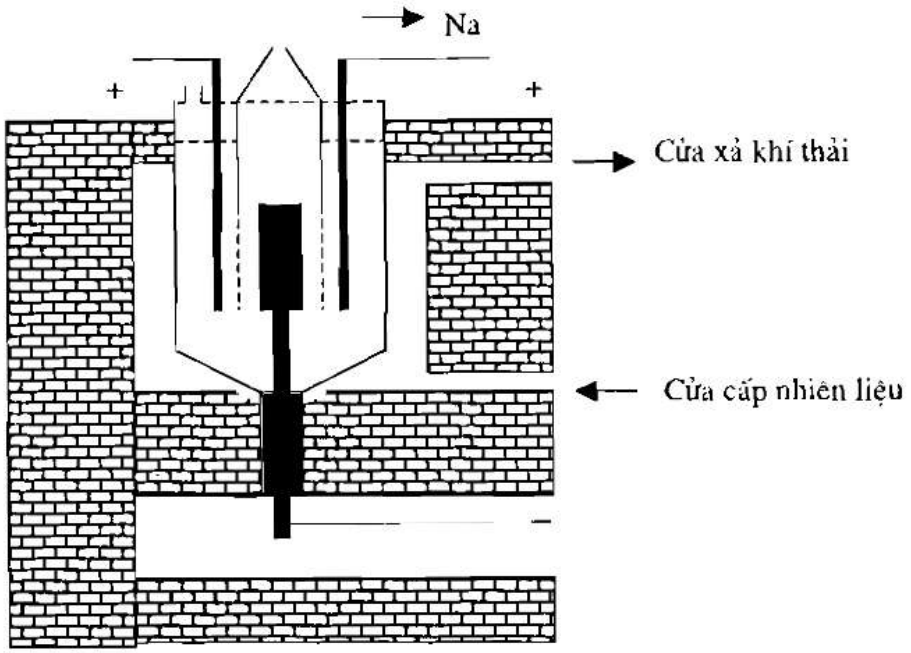
Nguyên liệu NaCl được khai thác từ nước biển hoặc từ mỏ muối và được tinh chế như đã trình bày ở chương công nghệ sản xuất các hợp chất muối vô cơ thông dụng.

7.3.2.2. Điện phân sản xuất natri kim loại

Đầu tiên người ta điều chế Na cũng như Li bằng cách điện phân hydroxit nóng chảy của chúng do hydroxit dễ nóng chảy hơn nhiều so với muối clorua tương ứng. Mô hình thiết bị điện phân như trên hình 7.12.

Bể điện phân được nung nóng bằng hơi đốt cấp vào từ cửa cấp và khí thải đi ra từ cửa thải. Hydroxit được cấp liên tục vào bể điện phân Catot và anot được lắp đặt như trên hình vẽ. Catot được làm bằng than chì đặt ở giữa bể và được chụp kín trong một cái chụp hình chuông. Natri kim loại giải phóng ra từ catot sẽ nổi lên phần trên của chuông phân cách và được thường xuyên lấy ra. Anot cũng được làm bằng than chì hình ống và được đặt bao quanh catot. Phương pháp này đơn giản về mặt công nghệ cũng như thiết bị (bằng thép) nhưng phải đi từ hydroxit, sản phẩm của điện phân dung dịch NaCl (công nghệ sản xuất xut-clo) nên giá thành cao. Khi tìm ra được phối liệu để hạ thấp nhiệt độ chảy của muối clorua thì chủ yếu người ta sản xuất

các kim loại kiềm cũng như kiềm thổ bằng công nghệ điện phân từ clorua nóng chảy của chúng.



Hình 7.12. Thiết bị điện phân hydroxit nóng chảy.

Các phương trình phản ứng trên điện cực trong điện phân hydroxit hay clorua nóng chảy xảy ra như sau:

Trên catot:

$$Na^+ + e = Na$$

Trên anot:

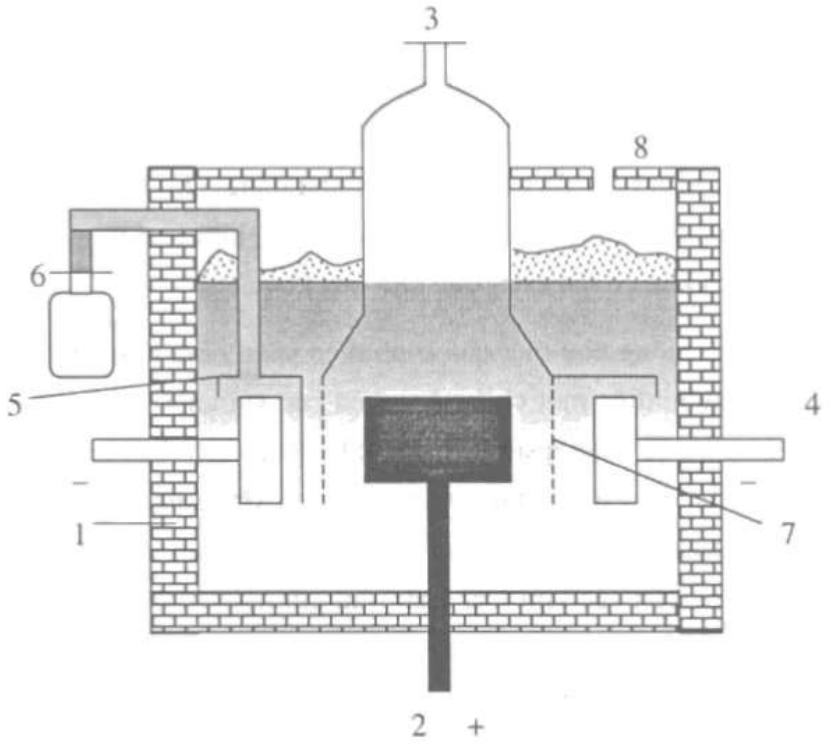
$$2OH^- - 2e = 1/2O_2 + H_2O$$

$$2Cl^- - 2e = 2Cl\,;\ 2Cl = Cl_2$$

Thiết bị điện phân clorua natri nóng chảy được mô tả như trên hình 7.13. Bể điện phân được làm bằng vật liệu chịu lửa. Anot bằng graphit được bố trí ở giữa và được chụp bằng một chuông chịu ăn mòn clo để thu khí clo. Catot bằng thép bố trí ở xung quanh và cũng được chụp bằng một hộp hình vòng (như hình vẽ) có bố trí ống thoát để lấy Na nóng chảy ra ngoài. Giữa vùng hoạt động của anot và catot được bố trí một lưới ngăn cách. Dòng điện một chiều được nạp vào vừa để điện phân vừa để giữ nhiệt cho khối muối nóng chảy. Bề mặt của bể điện phân được

phủ một lớp hỗn hợp muối rắn nhằm mục đích vừa giữ nhiệt vừa ngăn cách không cho không khí thâm nhập vào dung dịch muối nóng chảy ở phía dưới. Natri kim loại giải phóng ra từ catot sẽ theo ống dẫn chảy ra bình chứa bên ngoài.

Chất trợ chảy ở đây người ta sử dụng là $CaCl_2$. Khi cho thêm $CaCl_2$, nhiệt độ nóng chảy của hỗn hợp giảm xuống dưới $600^{o}C$ và quá trình điện phân có thể thực hiện ở nhiệt độ 620 đến $650^{o}C$. Theo các thông số lý thuyết, thế phân hủy của $CaCl_2$ (3,26 V) nhỏ hơn của NaCl (3,77 V) đo ở nhiệt độ $25^{o}C$. Đồng thời nhiệt phản ứng tính theo mol ion của NaCl so với $CaCl_2$ cũng lớn hơn. Như vậy khi điện phân hỗn hợp muối nói trên, điều chờ đợi chắc sẽ là xảy ra quá trình điện phân $CaCl_2$ trước. Nhưng thực tế cho thấy khi nhiệt độ tăng lên thì các giá trị nhiệt phản ứng cũng như thế phân hủy của $CaCl_2$ giảm nhanh hơn so với NaCl chút ít cho nên đã tạo ra ưu thế cho quá trình điện phân NaCl. Mặt khác người ta thấy rằng ưu thế trên còn có thể do nồng độ của NaCl cao gấp nhiều lần $CaCl_2$ trong dung dịch muối nóng chảy và ngoài ra người ta cũng còn tính đến khả năng tạo phức của canxi nữa.



Hình 7.13. Thiết bị điện phân clorua natri nóng chảy:

1. bể điện phân; 2. catot; 3. chuông và cửa thu clo; 4. anot; 5. hộp chụp và ống thu Na; 6. bình thu Na; 7. màng ngăn xốp; 8. cửa nạp liệu.

Chính vì những lý do trên nên khi điện phân, người ta chỉ thu được Na kim loại; Ca kim loại đi theo chiếm một tỷ lệ rất nhỏ (không quá 1%). Một điều thú vị nữa là nếu để Na lỏng nguội từ từ thì Ca sẽ bị tách ra hầu hết khỏi khối Na kim loại. Na thu được chỉ còn lẫn Ca nằm trong khoảng vài phần vạn; có nghĩa là Na thu được có thể đạt độ tinh khiết trên 99,9%. Song nếu làm nguội nhanh sản phẩm Na sau điện phân thì hầu hết Ca được giữ lại trong khối Na kim loại.

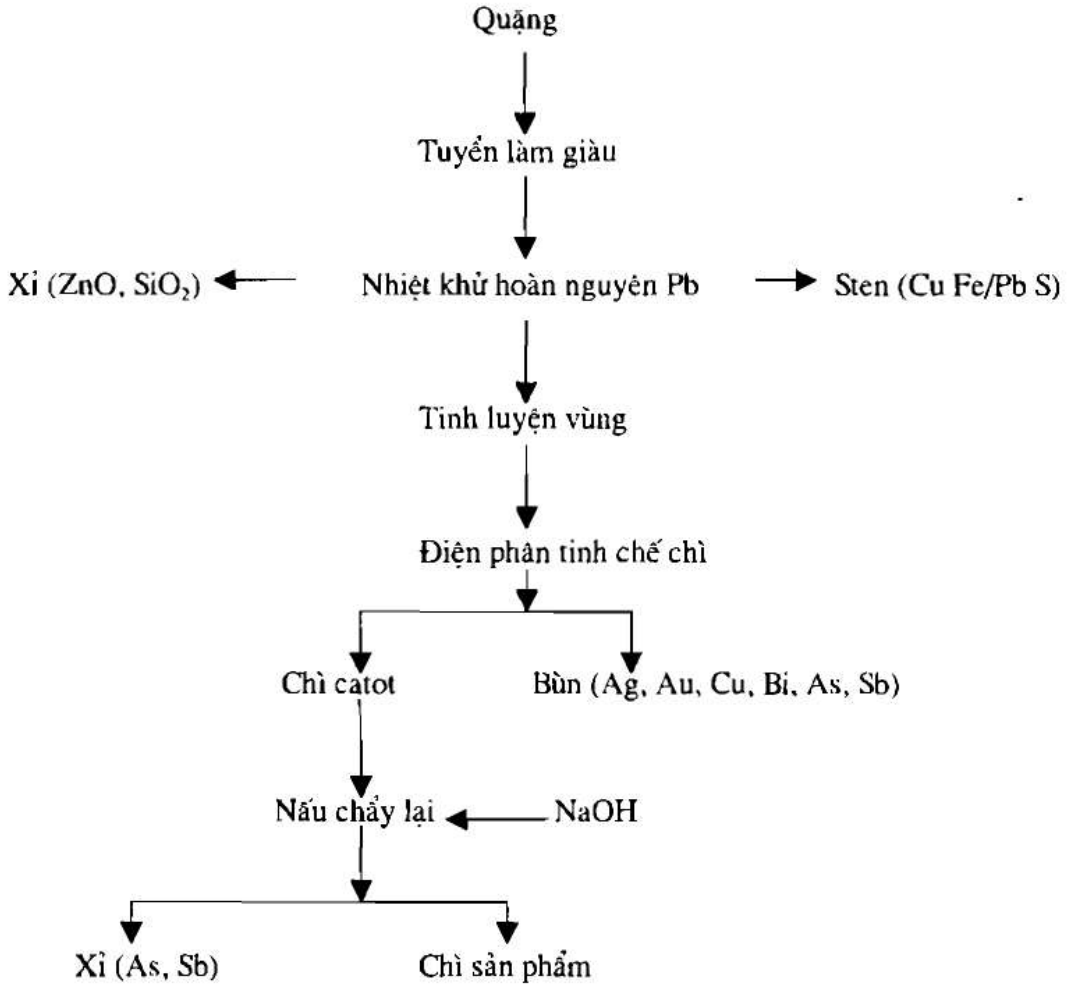
7.3.3. Công nghệ điện phân trong dung dịch nước

Công nghệ điện phân trong dung dịch nước thông thường người ta không xếp riêng như một quá trình độc lập mà nó thường gắn liền và là công đoạn cuối của công nghệ thủy luyện mà ta sẽ xét đến ở phần tiếp theo; hoặc nó là công đoạn tinh chế đối với một số kim loại sau quá trình nhiệt luyện.

Điện phân hoàn nguyên kim loại từ dung dịch nước chỉ áp dụng được cho các kim loại kém hoạt động hơn; nghĩa là trong điều kiện điện phân đó nó không phản ứng với nước hoặc bị oxy hóa bởi oxy tan trong nước. Như chúng ta đã được biết ở phần trên, hầu hết các kim loại kém hoạt động đều có thể sản xuất bằng công nghệ nhiệt khử; do vậy công nghệ điện phân trong dung dịch nước trong thực tế chủ yếu chỉ sử dụng để tận thu một số kim loại màu có giá trị và tinh chế một số kim loại nhằm đạt độ tinh khiết cao như đồng, chì, kẽm... Mặt khác công nghệ này đặc biệt cho hiệu quả cao trong tinh chế và thu hồi các kim loại quý như vàng, bạc và các kim loại trong nhóm bạch kim có lẫn trong các kim loại khác.

Về nguyên lý, nó giống như một quá trình điện phân bình thường với hệ thống thiết bị gồm có một bể chứa, nguồn điện một chiều, hai điện cực với anot là kim loại cần tinh chế và catot thường là hợp kim trơ và phần quan trọng nhất là dung dịch điện ly phù hợp. Đối với mỗi kim loại chúng có một thế điện phân phù hợp tương thích với dung dịch chất điện ly sử dụng. Khi đã chọn được các điều kiện tối ưu thì trong quá trình điện phân hầu như chỉ có một kim loại theo yêu cầu được tách ra, còn các kim loại khác vẫn giữ nguyên ở trạng thái ban đầu của nó. Nếu ban đầu các kim loại cần loại trừ ở trạng thái ion thì sau khi điện phân nó sẽ còn lại trong dung dịch; còn nếu như chúng là kim loại lẫn trong khối hợp kim cần tinh chế thì trong quá trình điện phân, kim loại cần tinh chế sẽ tan ra để rồi hoàn nguyên trên catot còn các kim loại khác sẽ không tan và rơi xuống đáy bể điện phân. Trên thế giới công nghệ này được sử dụng nhiều để sản xuất kim loại sạch và thu hồi kim loại quý. Sau đây là một số quy trình sản xuất đặc trưng nhất.

7.3.3.1. Điện phân tinh chế chì và thu hồi vàng, bạc



Hình 7.14. Sơ đồ sản xuất Pb sạch và thu hồi Au, Ag.

Thực tế trong quặng chì sunfua (galenit) luôn có chứa một lượng vàng và bạc nhất định. Tùy theo từng khu mỏ mà lượng bạc trong chì có thể dao động trong khoảng n phần nghìn. Vàng và bạc tan trong chì rất tốt cho nên khi nhiệt luyện hoàn nguyên chì từ quặng thì tất cả vàng và bạc đều đi theo vào sản phẩm kim loại. Bên cạnh vàng và bạc các tạp chất đi theo như Cu, As, Sb, Bi...có ảnh hưởng rất lớn đến sản phẩm chì kim loại, đặc biệt là độ dẻo. Sau khi tinh chế bằng con đường điện phân sẽ loại được hầu như hoàn toàn Au, Ag và Cu và phần lớn Bi, As, và Sb. Phần nhỏ các kim loại (As, Sb) còn lại khi đem chì điện phân nấu lại với NaOH thì sẽ loại bỏ được nốt. Sơ đồ sản xuất chì sạch có thể tham khảo trên sơ đồ hình 7.14.

Trong quy trình điện phân tinh chế chì, catot được làm bằng chì thô, anot bằng thép không gỉ, dung dịch điện ly cho hiệu quả cao nhất là hỗn hợp $PbSiF_6$ và H_2SiF_6. Hiệu suất dòng trong trường hợp này có thể đạt trên 95%. Các điều kiện khác có thể tham khảo trên bảng 7.3.

***Bảng 7.3.* Các thông số đặc trưng trong điện phân tinh chế Pb**

Kiểu ĐP	Thành phần dd điện ly (kg/m^3)		Mật độ dòng (A/m^2)		Nhiệt độ (^{0}C)	H.suất dòng %	Thế d.cực (V)	V quay vòng dd (l/min)
	$PbSiF_6$	H_2SiF_6	Catot	Anot				
I	85	95	160-220	240	45	97	-	18-21
II	80	74	160-220	190	37	-	0,4-0,6	15
III	80-90	70-80	160-220	160-220	35	97	0,42	20
IV	70-75	70-80	160-220	150	-	96	0,3-0,5	-

7.3.3.2. Điện phân tinh chế và thu hồi đồng

Công nghệ tinh chế đồng và điện phân thu hồi đồng từ dung dịch được tiến hành trong dung dịch nước tương tự như nhau về mặt thiết bị; nhưng chúng chỉ khác nhau về điều kiện điện phân. Điều khác nhau cần lưu ý nhất là trong điện phân để tinh chế đồng thì anot là đồng thô cần tinh chế còn trong điện phân thu hồi đồng từ dung dịch thì anot là hợp kim trơ hoặc làm bằng chì chứa khoảng 6 - 8% antimon. Trong cả hai trường hợp catot thông thường đều được làm bằng đồng tinh khiết. Các điều kiện khác cho hai quá trình điện phân có thể tham khảo ở bảng 7.4. và 7.5.

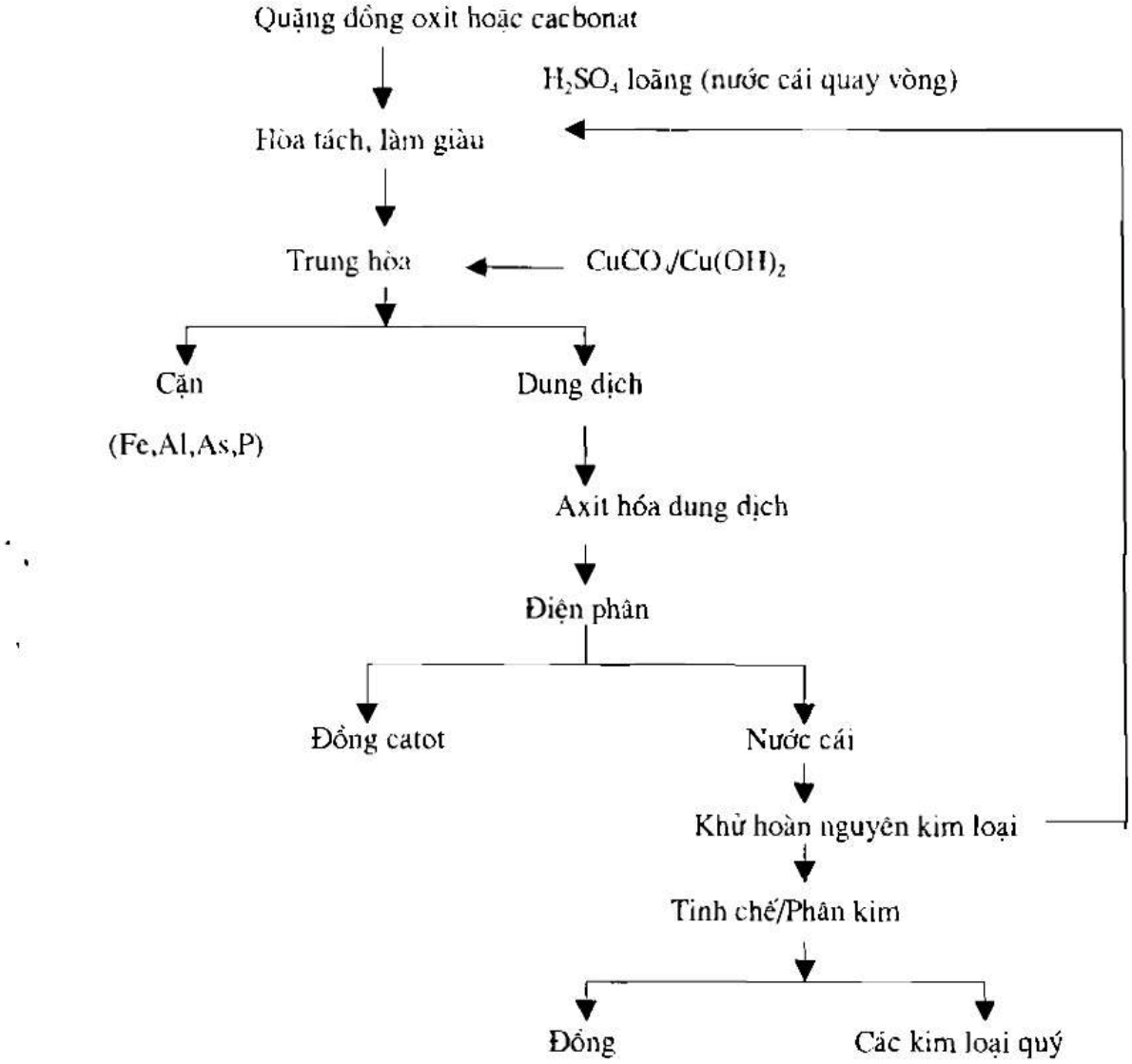
***Bảng 7.4.* Các thông số cho quá trình điện phân tinh chế đồng**

Mật độ dòng (A/m^2)	H. suất dòng (%)	Thế điện cực (V)	Nhiệt độ (^{0}C)	Quay vòng dung dịch điện ly (l/min)		Tiêu hao điện năng (kWh/t)
				Bể dưng	Bể nằm	
200-300	91,5-98	0,2-0,42	60	15-20	200-250	200-380
240-280	92-95	0,2-0,42	60	15-20	200-250	200-380

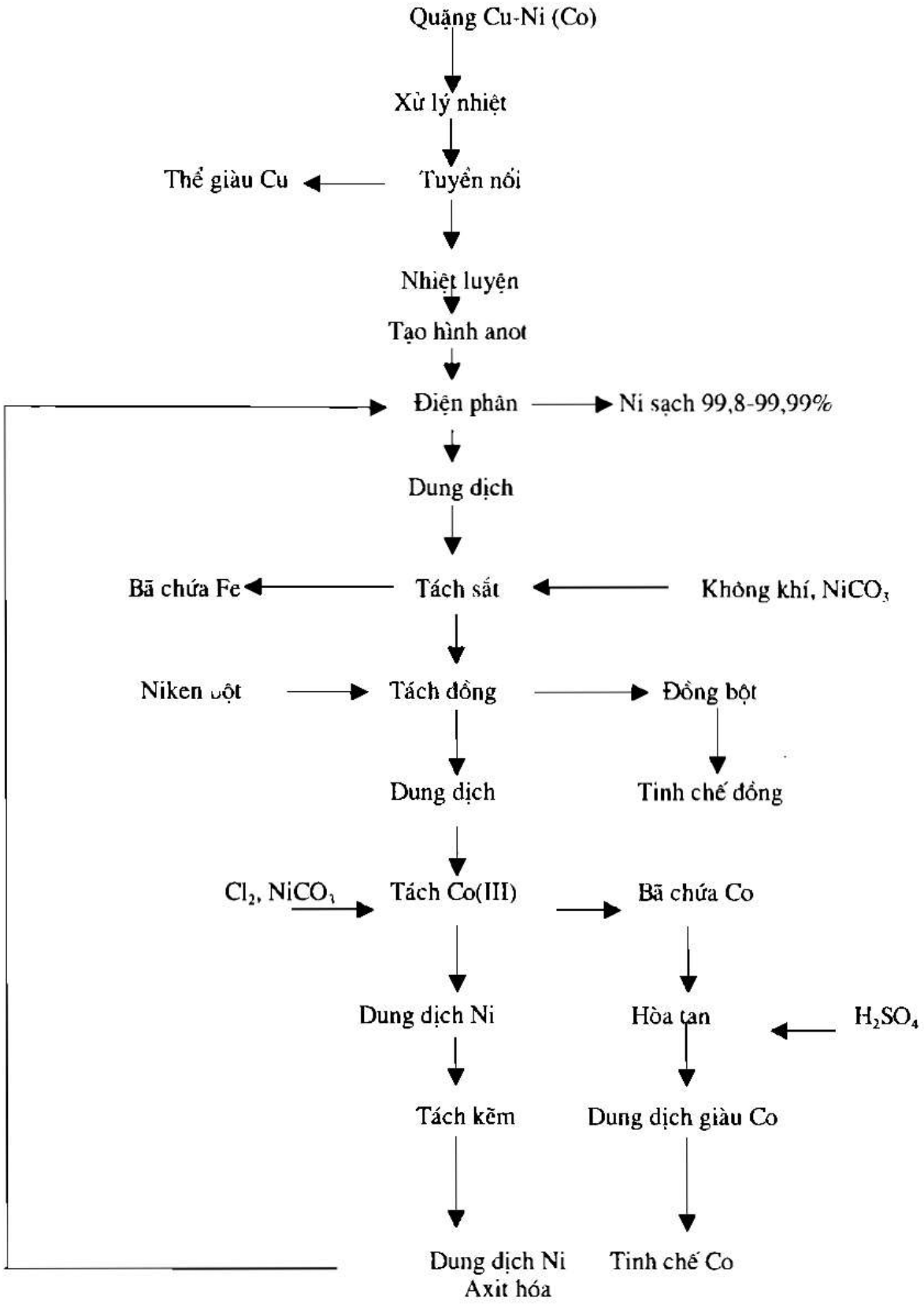
Bảng 7.5. **Các thông số cho quá trình điện phân thu hồi đồng từ dung dịch**

$CuSO_4$ (kg/m^3)		H_2SO_4 (kg/m^3)		Mật độ dòng, (A/m^2)	Thế điện cực, (V)	Nhiệt độ (^oC)	Tiêu hao điện, (kWh/t)
Điện phân theo bậc	Điện phân kiệt	Điện phân theo bậc	Điện phân kiệt				
70-90	25-35	35-40	45-60	150 -200	1,9-2,5	20-35	2.000-3.000

7.4. CÔNG NGHỆ THỦY LUYỆN

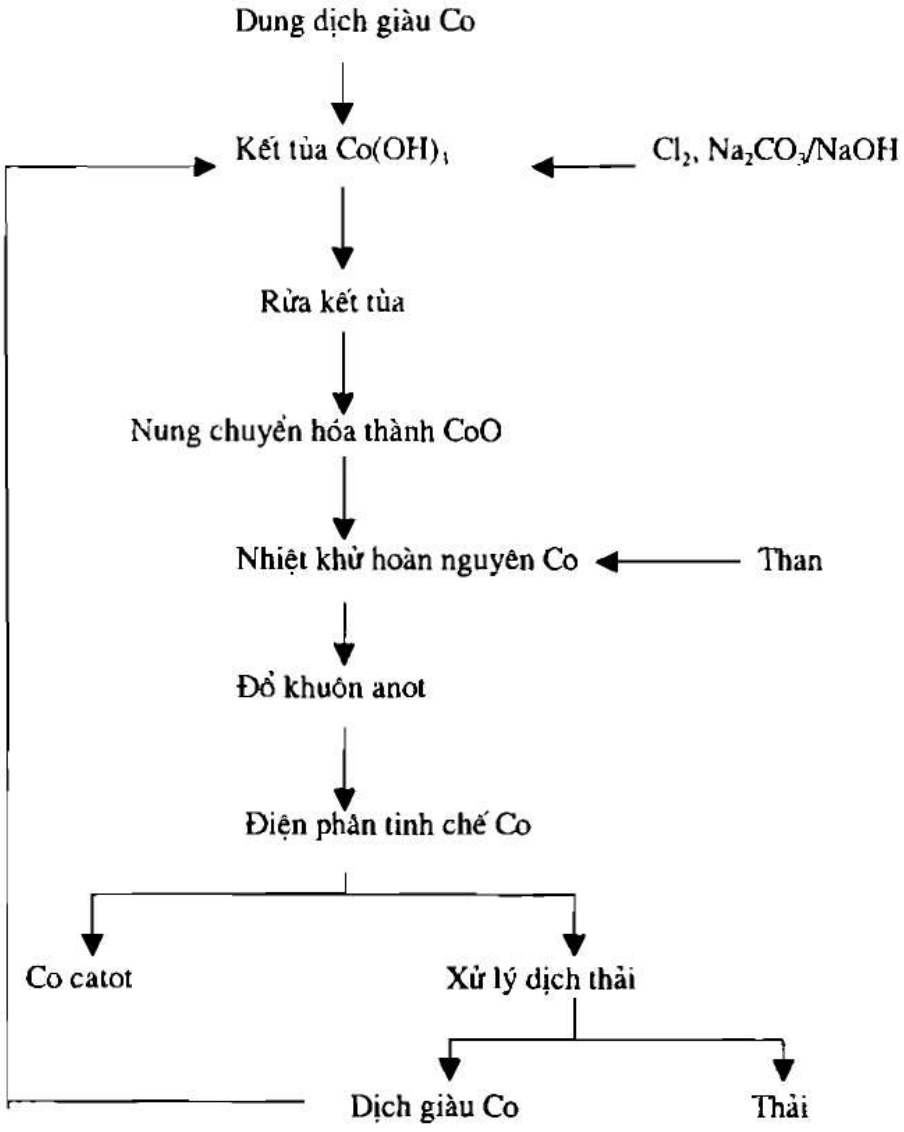


Hình 7.15. Sơ đồ thủy luyện đồng.



Hình 7.16. Sơ đồ thủy luyện Ni, Cu và Co.

Thủy luyện là ngôn ngữ của các nhà luyện kim; đối với các nhà hóa học thì có thể gọi công nghệ này là công nghệ hoàn nguyên kim loại bằng các quá trình hóa học, xảy ra trong môi trường nước. Công đoạn đầu tiên của quá trình thủy luyện là việc hòa tan hoặc hòa tách chọn lọc quặng chứa kim loại cần điều chế vào dung dịch nhờ các axit, kiềm hoặc các chất tạo phức khác nhau. Sau khi tinh chế dung dịch, công đoạn cuối cùng là hoàn nguyên kim loại. Việc hoàn nguyên kim loại có thể bằng phương pháp hóa học hoặc điện phân.



Hình 7.17. Sơ đồ tinh luyện coban.

Đối với hầu hết các kim loại màu đặc trưng như Cu, Ni, Co,...và các kim loại quý hiếm khác thì việc sản xuất bằng công nghệ thủy luyện nhiều khi ưu việt hơn so với các các công nghệ khác. Một mặt là do không thể tinh luyện (tách riêng rẽ chúng) được bằng các công nghệ khác, mặt khác chúng thường có hàm lượng nhỏ trong quặng. Thủy luyện đồng thời cũng là phương pháp tách và làm giàu hữu hiệu nhất.

Chúng tôi xin giới thiệu một vài công nghệ thông dụng nhất trong lĩnh vực này như sản xuất đồng từ quặng oxit hoặc cacbonat, sản xuất Cu, Ni và Co đồng thời từ quặng hoặc thể giàu của chúng. Các công nghệ nói trên có thể tóm tắt trên sơ đồ hình 7.15 và 7.16.

Việc tinh luyện Co có thể bắt đầu bằng công đoạn oxy hóa coban lên Co(III) bằng clo nguyên tố trong môi trường kiềm. Coban hydroxit thu được đem nung chuyển hóa thành CoO và qua quá trình nhiệt khử sẽ nhận được Co kim loại thô. Coban thô được sử dụng làm anot trong điện phân tinh chế Co. Sơ đồ công nghệ tinh chế Co có thể tham khảo trên hình 7.17.

Trong công nghệ luyện kim bằng phương pháp hóa học thì luyện kim bột được coi là công nghệ đơn giản về mặt hóa học nhưng lại rất phức tạp về mặt kỹ thuật và các công đoạn tiền xử lý nhằm thu được các bán thành phẩm sạch. Công nghệ này có ý nghĩa nhất đối với các kim loại khó nóng chảy như vonfram, zirconi, rheni, iridi...Từ kim loại bột, người ta có thể gia công tạo hình bằng cách ép định hình dưới áp suất cao sau đó thiêu kết trong môi trường khử hoặc nấu chảy trong lò hồ quang dưới sự bảo vệ bằng các khí trơ hoặc môi trường khử.

Công nghệ nhiệt trao đổi (nhiệt kim) thực tế không có ý nghĩa trong sản xuất kim loại ở quy mô công nghiệp nên chúng tôi không trình bày chi tiết trong giáo trình này mà chỉ muốn nhắc đến như là một phương pháp có mang một bản sắc riêng về mặt học thuật.

Đối với các kim loại màu nói chung, việc sản xuất ra sản phẩm kim loại sạch thường là một quá trình kết hợp nhiều công nghệ khác nhau nhằm khai thác triệt để tính ưu việt của từng công nghệ vào mục đích nâng cao chất lượng và hạ giá thành sản phẩm. Ngày nay, trong sản xuất, không những cần chú ý đến giá thành sản phẩm mà còn phải quan tâm đến vấn đề bảo vệ môi trường. Sản xuất ít thải là mục tiêu phấn đấu của các nhà công nghệ. Công nghệ sạch hay công nghệ sạch hơn không những bảo vệ được môi trường mà còn đem lại những lợi ích rất lớn về kinh tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO CHÍNH

1. A. G. Kasatkin. Osnovnyje protsessyi apparaty khimicheskoj tekhnologii. Izd. Khim. Literatury, Moskva 1961.
2. H. Remy. ***Anorganická chemie***. (Vol. 1 và 2), SNTL, Praha 1961.
3. V. Sotornik, F. Petru. ***Anorganická chemie - Pro studenty techniských skol*** . SPN, Praha 1968.
4. Iu. M. Butr. ***Khimicheskaja tekhnologija vjazhutshikh materialov.*** Izd. Vyshaja shkola, Moskva 1979.
5. U. D. Kholli. ***Syntez neorganicheskikh soedineniji.*** Izd. "Mir", Moskva 1966.
6. E. A. Buke. ***Khimija i tekhnologija gidrometallurgicheskikh protsessov***, Alma - Ata, Nauka 1972
7. Nguyễn Xuân Dũng, Phạm Nguyên Chương, Nguyễn Bích Hà. Giáo trình ***"Cơ sở Hoá kỹ thuật"*** (Dùng cho sinh viên năm thứ ba ngành Hóa). Khoa Hóa học, Hà Nội 1980.
8. A. M. Sukhotin. ***Spravochnik po elektrokhimii***, Khimija, Leningrad, Leningradskoje otdelenije 1981.
9. Albert Regner. ***Technická elektrochemie***, Vol. 1. Electrochemie anorganických látek. Academie, Praha 1967.
10. I. P. Mukhlyonov, A. E. Gorshtein, E.S. Tumarkina, V. D. Tambovtseva. ***Fundamentals of Chemical Technology***, Mir Publishers, Moscow 1986.
11. George T. Austin. ***Shreve's Chemical Process Industries***. Mc. Graw Hill Iner. Editions, Chem. Ing. Series, New York... 1984.
12. Platonov F. Petrovich. ***Praktikum po neorganicheskom khimii***, Minsk Vysh. Shkola 1985.
13. F. A. Cotton, Ed.-in-Chief. ***Inorganic Synthesis.*** Vol. 13 - 18, McGraw Hill Book Co., N. Y. 1972 - 1983.

14. S. I. Popel, S. M. Kupova. ***Fizikokhimicheskie issledovanija svojstva metallicheskikh i oksidnykh rasplavov.*** Ural. Politekh. In-t 1986.

15. A. M. Dmitrovich. ***Metallurgija***, Minsk Vysh. Shkola 1982.

16. Nguyễn Văn Hiền. ***Lý thuyết các quá trình luyện kim***, NXB Đại học và TH chuyên nghiệp, 1984.

17. Philip J. Chenier. ***Survey of Industial Chemistry,*** Keuwer Academic / Plenum Publisher, New York, Boston, Dordrech, London, Moscow, 2002.

18. A. Kayode Coker. ***Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design;*** Gulf Professional Publishing, Boston, Oxford 2002.

CÔNG NGHỆ HOÁ HỌC VÔ CƠ

Tác giả : **Trần Hồng Côn** *(Chủ biên)*

Nguyễn Trọng Uyển

Chịu trách nhiệm xuất bản : PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI

Biên tập và sửa bài : ThS. NGUYỄN HUY TIẾN

TÂN KHOA, NGỌC LINH

Trình bày bìa : HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 - TRẦN HƯNG ĐẠO – HÀ NỘI

In 400 cuốn, khổ 19 × 27 cm, tại Xí nghiệp In Thương Mại (Bộ Công Thương)

Quyết định xuất bản số: 75 – 2007/CXB/66 – 02/KHKT – 23/1/2007

In xong và nộp lưu chiểu tháng 1 năm 2008.

207214

8 935048 972144

GIÁ: 38.000[đ]